

Rafael Camarillo Blas

**SEPARACIÓN SELECTIVA DE METALES
PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES
MEDIANTE TECNOLOGÍA PSU**

I.S.B.N. Ediciones de la UCLM
978-84-8427-506-0



Ediciones de la Universidad
de Castilla-La Mancha

Cuenca, 2007

Separación selectiva de metales pesados en efluentes industriales mediante tecnología PSU

MEMORIA

**que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química
presenta**

Rafael Camarillo Blas

Ciudad Real, 2.005

Separación selectiva de metales pesados en efluentes industriales mediante tecnología PSU

TESIS DOCTORAL

Rafael Camarillo Blas

DIRECTORES

Dr. Pablo Cañizares Cañizares

Dr. Ángel Pérez Martínez

Ciudad Real, 2.005

PABLO CAÑIZARES CAÑIZARES, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD, Y
ÁNGEL PÉREZ MARTÍNEZ, PROFESOR TITULAR DE ESCUELA
UNIVERSITARIA, PROFESORES DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA,

CERTIFICAN: que el presente trabajo de investigación titulado
**“SEPARACIÓN SELECTIVA DE METALES PESADOS EN EFLUENTES
INDUSTRIALES MEDIANTE TECNOLOGÍA PSU”**, constituye la memoria que
presenta el Ingeniero Químico Rafael Camarillo Blas para aspirar al grado de Doctor en
Ingeniería Química. Dicho trabajo de investigación ha sido realizado en los laboratorios
del Departamento de Ingeniería Química, de la Universidad de Castilla-La Mancha,
bajo nuestra dirección.

Para que conste, firmamos el presente trabajo en Ciudad Real, a 6 de Abril de
2.005.

Pablo Cañizares Cañizares

Ángel Pérez Martínez

Agradecimientos

A los doctores Pablo Cañizares y Ángel Pérez, por aportar su conocimiento, experiencia y consejo en la elaboración de esta tesis.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha, por permitir que me iniciara como investigador y docente.

A Juan Andrés, José Joaquín, Charo, Mayte, Luis, Marisa y Javier, mis colaboradores y amigos en las distintas etapas de este camino.

A Chus, Amaya y Carolina, por aguantarme tantos años y brindarme su experiencia profesional, pero sobre todo su amistad.

A mis compañeros de laboratorio actuales y pasados, que han compartido conmigo el día a día, y que tanta paciencia han tenido. Por extensión, a todos los que han pertenecido durante la realización de esta tesis al Departamento de Ingeniería Química, un impresionante grupo humano.

Mi agradecimiento a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y al Ministerio de Educación y Cultura, por su apoyo económico en mi etapa de becario, y al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación de parte de este trabajo de investigación, a través del proyecto FEDER 1FD97-1722/AMB1.

A mi familia, que siempre ha estado apoyándome, sin la cual no hubiera vivido de la misma manera las alegrías y sinsabores que tiene el mundo de la investigación y la docencia. A mis abuelas...

Por último, y no por ello menos importantes, a todos aquellos que de una u otra forma han colaborado en mi formación (tanto personal como intelectual) y sin los cuales no sería la persona que soy ahora mismo.

Muchas gracias a todos.

“Por otro lado, la amistad sirve al mismo tiempo a muy diferentes propósitos. En cualquier dirección en que te vuelvas, sigue siendo tuya. Ninguna barrera puede cerrarle el paso. Nunca es inoportuna; jamás estorba. Necesitamos de continuo de la amistad, del mismo modo que precisamos de las cosas proverbialmente fundamentales en la vida, como el fuego y el agua.”

Marco Tulio Cicerón

“Perdóname, amigo, de la ocasión que te he dado de parecer loco como yo, haciéndote caer en el error en que yo he caído, de que hubo y hay caballeros andantes en el mundo.”

Miguel de Cervantes

(El Ingenioso Hidalgo Don Quijote de la Mancha, Parte II, Capítulo LXXIV).

ÍNDICE

	Página
1. RESUMEN	3
2. INTRODUCCIÓN	13
2.1. PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS	13
2.1.1. <u>Procesos de membrana</u>	13
2.1.2. <u>Tipos de membranas</u>	22
2.1.3. <u>Tipos de flujo</u>	24
2.2. ULTRAFILTRACIÓN	25
2.2.1. <u>Conceptos y definiciones</u>	26
2.2.2. <u>Naturaleza del flujo a través de la membrana</u>	29
2.2.3. <u>Configuraciones del proceso de ultrafiltración</u>	31
2.3. TÉCNICAS DE ULTRAFILTRACIÓN CON POLÍMEROS SOLUBLES EN AGUA	34
2.3.1. <u>Formación de complejos con polímeros solubles en agua</u>	37
2.3.2. <u>Aspectos prácticos en la UF mejorada con polímeros</u>	43
2.4. PROBLEMÁTICA DE LOS METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES	45
2.4.1. <u>Industrias generadoras de efluentes con metales pesados</u>	45
2.4.2. <u>Consecuencias de la presencia de metales pesados en el agua</u>	48
2.4.3. <u>Tratamientos convencionales de este tipo de efluentes</u>	52
2.4.4. <u>Normativa acerca del vertido de efluentes industriales con metales pesados: La Ley de Aguas</u>	54
2.5. BIBLIOGRAFÍA	57
3. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO	67

4. MATERIALES Y MÉTODOS	75
4.1. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES	75
4.1.1. <u>Unidad de ultrafiltración de lazo abierto, con módulo de salidas axiales, a escala de laboratorio, en modo recirculación total y discontinuo</u>	75
4.1.2. <u>Unidad de ultrafiltración de lazo abierto, con módulo de salidas laterales y alma, a escala de laboratorio, en modo recirculación total y discontinuo</u>	78
4.1.3. <u>Unidad de ultrafiltración de lazo abierto, con módulo de salidas axiales, a escala de laboratorio, en modo semi-continuo</u>	79
4.1.4. <u>Unidad de ultrafiltración de lazo cerrado a escala piloto</u>	80
4.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS	83
4.2.1. <u>Valoraciones potenciométricas</u>	83
4.2.2. <u>Determinación del Carbono Orgánico Total (COT)</u>	84
4.2.3. <u>Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS)</u>	85
4.2.4. <u>Medida del pH</u>	86
4.3. PRODUCTOS UTILIZADOS	86
4.4. PROCEDIMIENTOS OPERATIVOS	87
4.4.1. <u>Determinación de constantes de disociación y constantes de formación de complejos</u>	87
4.4.2. <u>Estudio de las condiciones hidrodinámicas de la membrana</u>	88
4.4.3. <u>Estudio del proceso de ultrafiltración en modo discontinuo</u>	90
4.4.4. <u>Estudio del proceso de ultrafiltración en modo semi-continuo</u>	91
4.4.5. <u>Estudio del proceso de ultrafiltración a escala piloto</u>	94
4.4.6. <u>Procedimiento de lavado de la membrana cerámica</u>	96
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	97

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS DE DISOCIACIÓN Y DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS	101
5.1.1. <u>Medidas de las constantes de disociación de los polímeros</u>	101
5.1.1.1. Generalidades	101
5.1.1.2. Objetivos y planificación experimental	104
5.1.1.3. Discusión de resultados	105
i) Ácido poliacrílico	105
ii) Poliacrilato sódico	110
iii) Colloid 208	111
5.1.1.4. Conclusiones	112
5.1.2. <u>Medidas de las constantes de formación de los complejos polímero-metal</u>	112
5.1.2.1. Generalidades	112
5.1.2.2. Objetivos y planificación experimental	116
5.1.2.3. Discusión de resultados	118
i) PAA-metal	118
ii) PAASS-cobre	128
iii) Colloid-cadmio	129
5.1.2.4. Conclusiones	130
5.1.3. <u>Bibliografía</u>	131
 5.2. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS DE LA MEMBRANA	 135
5.2.1. <u>Generalidades</u>	135
5.2.2. <u>Objetivos y planificación experimental</u>	139
5.2.3. <u>Discusión de resultados</u>	141
5.2.3.1. Disolvente puro	142
5.2.3.2. Disoluciones de nitrato sódico	144
5.2.3.3. Efluentes sintéticos de sales metálicas	145
5.2.3.4. Disoluciones de ácido poliacrílico	149
5.2.3.5. Disoluciones de poliacrilato sódico	155
5.2.3.6. Disoluciones de polímero industrial (Colloid 208)	161

5.2.4. <u>Conclusiones</u>	163
5.2.5. <u>Bibliografía</u>	164
5.3. PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO EN MODO DISCONTINUO	169
5.3.1. <u>Generalidades</u>	169
5.3.1.1. Transferencia de materia en procesos de ultrafiltración	171
a) Polarización por concentración	171
b) Ensuciamiento	179
5.3.2. <u>Objetivos y planificación experimental</u>	183
5.3.3. <u>Discusión de resultados</u>	185
5.3.3.1. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de PAA	185
5.3.3.2. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de PAA-metal	195
5.3.3.3. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de PAA-Cd-Pb	204
5.3.3.4. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de PAASS-Cu	206
5.3.3.5. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de Colloid 208-Cu	208
5.3.4. <u>Conclusiones</u>	209
5.3.5. <u>Bibliografía</u>	210
5.4. PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO EN MODO SEMI-CONTINUO	215
5.4.1. <u>Generalidades</u>	215
5.4.1.1. Modelo del proceso PSU en modo semi-continuo	217
5.4.2. <u>Objetivos y planificación experimental</u>	223
5.4.3. <u>Discusión y modelización de resultados</u>	226
5.4.3.1. Optimización del pH de operación y de la razón de carga para los experimentos con disoluciones de un metal	226
5.4.3.2. Proceso semi-continuo de retención de un ion metálico	229
i) Etapa de retención de metal	229
ii) Etapa de regeneración del polímero	232
5.4.3.3. Optimización de la razón de carga y del pH de trabajo para los experimentos con disoluciones de dos metales	234

5.4.3.4. Proceso semi-continuo de separación de iones metálicos	239
i) Etapa de retención de ambos metales	239
ii) Etapa de recuperación del ion objetivo 1 y de separación de los metales	242
iii) Etapa de recuperación del ion objetivo 2 y de regeneración del polímero	247
5.4.4. <u>Conclusiones</u>	249
5.4.5. <u>Bibliografía</u>	250
5.5. PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN A ESCALA PLANTA PILOTO	255
5.5.1. <u>Generalidades</u>	255
5.5.2. <u>Objetivos y planificación experimental</u>	256
5.5.3. <u>Discusión de resultados</u>	259
5.5.3.1. Estudio de las condiciones hidrodinámicas de la membrana	259
i) Disolvente puro	259
ii) Disoluciones de nitrato sódico	260
iii) Disoluciones de cadmio	262
iv) Disoluciones de Colloid 208	264
5.5.3.2. Estudio del proceso de ultrafiltración a escala piloto, modo de operación discontinuo: fenómenos de ensuciamiento y polarización por concentración	270
5.5.3.3. Estudio del proceso de ultrafiltración a escala piloto, modo de operación discontinuo: viabilidad técnica y económica del proceso PSU	273
5.5.4. <u>Conclusiones</u>	286
5.5.5. <u>Bibliografía</u>	287
6. CONCLUSIONES	291
7. RECOMENDACIONES	297
8. ANEXOS	301

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON ESTA TESIS

Artículos

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Recovery of heavy metals by means of water-soluble polymers supported ultrafiltration: Calculation of design parameters*, Desalination, 144 (2.002) 279-285.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Linares, J.J., *A semi-continuous laboratory-scale polymer enhanced ultrafiltration process for the recovery of cadmium and lead from aqueous effluents*, Journal of Membrane Science, 240(1-2) (2.004) 197-209.

Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration*, Journal of Membrane Science 253(1-2) (2.005) 149-163.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Villajos, M. T., *Modelling and process improvement of a batch polyelectrolyte enhanced ultrafiltration process for the recovery of copper*, Desalination (2.005). En prensa.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Mazarro, R., *A semi-continuous laboratory-scale polymer enhanced ultrafiltration process for the simultaneous recovery of cadmium and lead from aqueous effluents*, Journal of Membrane Science (2.005). Enviado.

Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *From polarization to economical viability: a case study of recovery Cu(II) by polymer enhanced ultrafiltration*, Industrial Engineering and Chemical Research (2.005). Enviado.

Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Sánchez, J. A., *Characterization of structure, acid-base behaviour and complex formation of a highly branched polyethyleneimine*, Journal of Chemical and Engineering Data (2.005). Enviado.

Presentaciones a Congresos

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Recuperación de metales pesados mediante ultrafiltración soportada en polímeros*, 5ª Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas. Ciudad Real, Septiembre 2.001.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Recovery of heavy metals by means of water-soluble polymers supported ultrafiltration: Calculation of design parameters*, International Congress on Membranes and Membrane Processes. Toulouse (Francia), Julio 2.002.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Obtaining of design parameters in a Polymer Enhanced Ultrafiltration pilot-scale process*, 9º Congreso Mediterráneo de Ingeniería Química. Barcelona, Noviembre 2.002.

Cañizares, P.; Camarillo, R.; Linares, J.J.; Pérez, Á., *A semi-continuous laboratory-scale process for the recovery of cadmium from industrial effluents by means of Polymer Enhanced Ultrafiltration*, 4th European Congress in Chemical Engineering. Granada, Septiembre 2.003

Grupo de Tecnología Química y Medio Ambiente (TEQUIMA), *Procesos reactivos de separación con técnicas de membranas*. 6ª Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas. Sitges, Febrero 2.004.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Mazarro, R.; Villajos, M. T., *Selective separation of cadmium and lead from synthetic effluents by means of a semi-continuous laboratory-scale Polymer Enhanced Ultrafiltration plant*, Congreso Europeo de Membranas Euromembrane 2004. Hamburgo (Alemania), Septiembre 2.004.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Villajos, M.T., *Improvement and modelling of a batch Polyelectrolyte Enhanced Ultrafiltration process for the recovery of copper*, Conferencia sobre Desalinización y Medioambiente. Santa Margherita Ligure (Italia), Mayo 2.005.

Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; García, L., *Scale-up and economic improvement of a Polymer Enhanced Ultrafiltration process for the recovery of copper*, 7th World Congress of Chemical Engineering (5th European Congress of Chemical Engineering). Glasgow (Reino Unido), Julio 2.005.

1. RESUMEN

El presente estudio se enmarca dentro de una reciente línea de investigación del grupo de Tecnología Química y Medio Ambiente (TEQUIMA), del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla-La Mancha, sobre la recuperación de iones metálicos en efluentes industriales mediante técnicas de ultrafiltración.

La actual investigación pretende estudiar la viabilidad técnica y económica del proceso denominado “Ultrafiltración Facilitada con Polímeros solubles en agua” (cuyas siglas en inglés corresponden a PSU, de *Polymer Supported Ultrafiltration*), como método de recuperación de iones metálicos (cobre, níquel, cadmio y plomo) de efluentes acuosos.

Tradicionalmente, la eliminación (pero no recuperación) de metales pesados presentes en las aguas residuales procedentes de procesos industriales, se ha realizado de manera mayoritaria mediante procesos de precipitación de estos metales como hidróxidos en medio básico. Esta técnica presenta dos inconvenientes: por una lado, la elevada solubilidad de algunas de las especies formadas, que conlleva una baja eliminación del metal de interés de la disolución a tratar, y por lo tanto, requiere un postratamiento, que ajuste la concentración de metal pesado en la corriente efluente a la normativa medioambiental de vertido, y por otro, la gestión de los lodos generados, que contienen elevadas concentraciones de iones metálicos pesados.

Una importante alternativa a estos procesos son las tecnologías de membranas, desarrolladas durante los últimos 30 años, y cuyo máximo exponente en la separación de iones metálicos es la ósmosis inversa. Esta técnica resuelve parte de los problemas planteados por las anteriores, pero presenta elevados gastos de bombeo y poca selectividad en la separación de diferentes iones metálicos.

Para solucionar estos dos inconvenientes, han surgido nuevos procesos reactivos de separación, tales como las membranas líquidas en emulsión, las membranas líquidas soportadas, la ultrafiltración facilitada con polímeros solubles en agua y la ultrafiltración asistida con formación de micelas.

La Ultrafiltración Facilitada con Polímeros solubles en agua (PSU) consta de una primera etapa reactiva de formación de complejos entre uno o más metales con ligandos poliméricos solubles en agua (quelatos), y una segunda etapa de retención de los complejos macromoleculares formados mediante una tecnología de membrana (en este caso ultrafiltración) en fase homogénea.

Los polímeros solubles en agua utilizados en esta investigación han sido el ácido poliacrílico (PAA) y el poliacrilato sódico (tanto de grado analítico -PAASS- como industrial -Colloid 208-), que tienen pesos moleculares adecuados (250.000 y 30.000-50.000 g/mol, respectivamente), elevada afinidad por los metales de estudio y baja tendencia a formar complejos con los metales alcalinos y alcalino-térreos también presentes en la disolución.

En los módulos de ultrafiltración se han incorporado membranas cerámicas tubulares por su excelente estabilidad química y térmica, así como por su elevada resistencia mecánica. Aunque son más caras que las membranas poliméricas orgánicas, su período de vida útil es mayor.

El objetivo general de esta tesis ha consistido en desarrollar y modelar el proceso PSU para la recuperación de iones metálicos. Para ello, se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Montaje y puesta a punto de cuatro instalaciones experimentales (dos de laboratorio en modo discontinuo, una de laboratorio en modo semi-continuo y otra piloto en modo discontinuo) para la obtención de datos reproducibles y precisos.
- Desarrollo y puesta a punto de las técnicas analíticas necesarias para la caracterización y determinación cuantitativa del polímero, de los complejos metálicos y de los iones metálicos.
- Medida de las constantes de disociación de los polímeros y de las constantes globales de formación de complejos polímero-metal, utilizando métodos instrumentales analíticos.

- Optimización de las condiciones hidrodinámicas de la membrana para minimizar los efectos negativos de la polarización por concentración y el ensuciamiento. Análisis de la influencia de la presión transmembranal, caudal de alimentación, composición de la corriente alimento, fuerza iónica, pH y temperatura sobre los parámetros de diseño del proceso: flujos de permeado y coeficientes de rechazo de polímero.
- Estudio de la influencia del pH sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal, en cada una de las etapas que constituyen el proceso PSU: primero, la etapa de retención-concentración del ion metálico objetivo y segundo, la etapa de regeneración del polímero y recuperación del metal.
- Desarrollo y modelización de un proceso PSU, en el que puedan ser recuperados selectivamente uno o más iones metálicos presentes en la disolución alimento. Este modelo utiliza como parámetros las constantes de disociación y de formación de complejos determinadas previamente, permite reproducir cada una de las etapas de las que consta el proceso y estimar los parámetros de diseño del proceso.
- Desarrollo del proceso PSU a escala piloto en modo discontinuo, a fin de estudiar el cambio de escala del proceso y comprobar la viabilidad tanto técnica como económica del proceso.
- Realización de un estudio preliminar de costes de un proceso PSU en modo semi-continuo a escala industrial.

En primer lugar, se estudiaron las propiedades ácido-base de los tres polímeros utilizados en la investigación, así como la estabilidad de los complejos formados entre dichos polímeros y los iones metálicos considerados. La medida de las constantes de disociación de los polímeros y de las constantes de formación de los complejos será de especial importancia para la posterior modelización del proceso PSU.

Mediante valoraciones potenciométricas y aplicando la ecuación de Henderson-Hasselbach a los resultados, se calcularon las constantes de disociación (pK_a) y el índice “n” de los polímeros basados en el PAA para diferentes temperaturas y fuerzas iónicas. Así, a 25 °C y una fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 los resultados fueron:

	PAA	PAASS	Colloid 208
pK _a	5,10	5,66	6,32
n	1,99	2,22	3,32

Asimismo, mediante la posterior aplicación del método de Bjerrum modificado, se calcularon las constantes globales de formación de complejos entre los tres polímeros anteriores y los cuatro metales de interés, para diferentes temperaturas, fuerzas iónicas y relaciones molares (R) de concentraciones de polímero y metal. Se comprobó que el incremento de la temperatura no compromete de manera importante a la estabilidad de los complejos. A 25 °C y 0,15 M en NaNO₃, algunas de las constantes globales de formación de complejos ($\log \beta_{102}$) para diferentes valores de R fueron:

	PAA	PAASS	Colloid 208
Cu	6,53 (R=6,1)	5,90 (R=6)	-
Ni	5,52 (R=5,5)	-	-
Cd	5,67 (R=31,5)	-	5,79 (R=6)
Pb	7,02 (R=5,5)	-	-

A continuación, se diseñaron, montaron y se pusieron a punto dos instalaciones de ultrafiltración a escala de laboratorio que contenían sendas membranas tubulares cerámicas, una de ellas con diámetro hidráulico reducido mediante la inserción de una varilla.

Se estudió la hidrodinámica de ambas instalaciones, con el objetivo de maximizar los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero obtenidos en este proceso. Se analizó la influencia de la temperatura, el pH, la fuerza iónica, el caudal de alimentación y la concentración de soluto sobre los dos parámetros de diseño anteriores. Para ello, se realizaron experimentos variando la presión transmembranal y con disoluciones de complejidad creciente: agua osmotizada, disoluciones de sales metálicas y disoluciones de polímeros en modo recirculación total (la corriente permeado regresa al tanque de alimentación). En el caso de los polímeros, se decidió seleccionar las condiciones experimentales de forma que la polarización por concentración estuviese

desfavorecida en el sistema. Para ello, se introdujeron mecanismos para disminuir la viscosidad de la disolución alimento (bajas concentraciones de polímero, elevada temperatura de trabajo) y favorecer la turbulencia (elevado caudal de alimentación, reducción del diámetro hidráulico de la membrana). En la siguiente tabla se indican las condiciones experimentales optimizadas y algunos valores de flujos de permeado para las disoluciones de cada uno de estos polímeros con fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 :

	PAA	PAASS	Colloid 208
ΔP (bar)	4	4	4
[polím.] (% peso)	0,1	0,4	0,4
T (°C)	50	50	50
\vec{v} (m/s)	2,95	4,17	4,17
J_v máx. ($\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	152,9	146,5	145,6
pH	5	6	6
J_v mín. ($\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	134,6	99,8	99,5
pH	3	2	2

Para todos los sistemas, se ha prestado especial atención a la influencia de los fenómenos de polarización y ensuciamiento sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero, y cómo se relacionan estos fenómenos con la turbulencia y el pH en las inmediaciones de la membrana. Además, se ha ensayado un procedimiento de lavado y limpieza química de la membrana, que permite recuperar gran parte de la permeabilidad perdida por la membrana durante los experimentos con polímero.

Puesto que las disoluciones de polímeros comerciales poseen una distribución amplia de pesos moleculares, fue necesario realizar un proceso de ultrafiltración previo a los experimentos, llamado diafiltración. Esta operación permite eliminar la fracción de moléculas de peso molecular inferior al corte de la membrana, de manera que en el rechazo sólo se conserven moléculas que con toda seguridad no podrán atravesar la membrana, sin hacer peligrar los coeficientes de rechazo de complejo y metal.

Tras haber llevado a cabo los estudios en el modo de recirculación total, se pasó a trabajar en el modo discontinuo, en el que las dos corrientes generadas (permeado y rechazo) se envían a tanques separados. Mediante esta configuración, se optimizaron los valores de pH de trabajo para las etapas reactivas de retención de cada metal, y posterior regeneración de cada uno de los polímeros, manteniéndose el resto de las condiciones en los valores citados anteriormente. En la siguiente tabla aparecen los valores de pH y los respectivos coeficientes de rechazo de metal (entre paréntesis) para cada etapa y metal:

	PAA		PAASS		Colloid 208	
	Retención	Regeneración	Retención	Regeneración	Retención	Regeneración
Cu	5 (0,99)	3 (0,06)	6 (0,99)	2 (0,06)	6 (0,99)	2 (0,01)
Ni	5,4 (0,93)	3 (0,07)	-	-	-	-
Cd	5,3 (0,94)	2,9 (0,02)	-	-	6 (0,99)	2 (0,03)
Pb	4,6 (0,99)	2,2 (0,02)	-	-	-	-

El modo de operación más utilizado a escala industrial es el continuo, en el que se alimenta al sistema el mismo caudal de disolución a tratar que el caudal de permeado que sale del mismo, manteniéndose el volumen del sistema constante. Para ello se modificó una de las instalaciones a escala de laboratorio anteriormente descritas, añadiendo un sistema de medida del caudal de permeado y de control de caudal alimento que se adiciona al reactor. Para analizar este modo de operación, se ha seleccionado como polímero de estudio el PAA, y como metales el Cd y el Pb. En primer lugar, se ensayó la retención y posterior regeneración del polímero cuando estos metales se encontraban por separado en sendas disoluciones acuosas, estableciéndose las siguientes condiciones experimentales para cada una de las etapas:

Retención			Regeneración		
pH = 5	[Metal] _{alimento} = 25 ppm	[Metal] _{f, reactor} = 27 ppm	pH = 3	[Metal] _{0, reactor} = 27 ppm	[Metal] _{f, reactor} = 7-9 ppm

En todos estos experimentos, se usaba una concentración de PAA de 0,1 % en peso y 0,15 M en NaNO₃ en el reactor, una temperatura de 50 °C, una presión transmembranal de 4 bares y un caudal de alimentación de 200 l/h (2 m/s).

A continuación, se abordó la separación de los dos metales cuando éstos se encontraban en una misma disolución. En este caso deben considerarse 3 etapas: retención de ambos metales, recuperación del metal que forma complejos menos estables con el polímero y regeneración del polímero. En estos experimentos se mantuvieron las condiciones experimentales de concentración de polímero, fuerza iónica y temperatura anteriormente expuestas. El caudal de alimentación y la presión transmembranal se elevaron a 300 l/h (2,95 m/s) y 5 bares, respectivamente. Algunos datos relevantes de cada una de estas etapas aparecen en la siguiente tabla:

Retención		Separación		Regeneración	
pH = 5	[Cd] _{f, reactor} = 23,5 ppm	pH = 4	[Cd] _{f, reactor} = 4,5 ppm	pH = 2	[Cd] _{f, reactor} = 1,2 ppm
[Cd] _a = [Pb] _a = 12,5 ppm	[Pb] _{f, reactor} = 27 ppm		[Pb] _{f, reactor} = 20,5 ppm		[Pb] _{f, reactor} = 4,3 ppm

Para la pareja de metales y el polímero considerados, no se puede conseguir una separación selectiva de dichos metales. Tan sólo se pueden alcanzar un enriquecimiento en plomo de la corriente rechazo (hasta 5:1 en peso) durante la etapa de separación, mientras que la corriente permeado seguirá conteniendo plomo en una relación en peso 1:3. Para aproximarse a una separación selectiva, sería necesario utilizar otros polímeros que tuvieran mayor selectividad por alguno de los iones metálicos en detrimento de los otros.

Además, se han modelado matemáticamente todas las etapas de las que consta este modo de operación tanto para la retención de un metal, como para la separación de varios metales que se encuentren en una mezcla. El modelo fue elaborado a partir de las ecuaciones de conservación de materia y los equilibrios químicos en el sistema, y utiliza como únicos parámetros las constantes de disociación y de formación de los complejos polímero-metal obtenidas previamente. Mediante este modelo pueden obtenerse los parámetros de diseño de los procesos PSU (tiempos de operación, volumen de efluente a tratar, área de membrana necesaria) en modo semi-continuo, a escala de laboratorio y planta piloto, y abordarse el diseño de procesos a escala industrial.

Por último, se realizó la experimentación a escala piloto, utilizando el polímero industrial basado en el PAASS (Colloid 208), con un coste mucho menor que el de grado analítico, y cadmio como metal contaminante de la corriente efluente. Esta operación se realizó únicamente en el modo discontinuo, y el objetivo consistió en estudiar el cambio de escala del proceso y comprobar su viabilidad tanto técnica como económica. Se dispuso de una planta a escala piloto que poseía un módulo con 7 membranas cerámicas tubulares que respetaban las condiciones de cambio de escala lineal con las membranas de laboratorio (mismo diámetro interno, mismo corte de pesos moleculares y mismo caudal de alimentación), pero con una superficie total de filtración 42 veces superior a la de laboratorio.

Imponiendo unas condiciones experimentales semejantes a las utilizadas en la experimentación a escala de laboratorio (velocidad tangencial 2,95 m/s, 50 °C, 0,15 M en NaNO_3 , 0,5 % en PAASS en forma de Colloid 208 y 25 ppm de cadmio), se obtuvieron flujos de permeado y coeficientes de rechazo de metal coincidentes en ambos sistemas en las mismas condiciones de pH. Se ha comprobado que los procesos de membranas responden correctamente a los principios del cambio de escala lineal, lo cual supondrá una ventaja para el diseño de procesos a escala industrial.

El proceso propuesto puede ser económicamente competitivo respecto de otros procedimientos que, tradicionalmente, se han venido utilizando en la eliminación y/o recuperación de iones metálicos en efluentes industriales. Así, el proceso investigado implica un coste aproximado de 6,34 €/m³ de corriente residual tratada.

2. Introducción

2. INTRODUCCIÓN

2.1. PROCESOS DE SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

La utilización de membranas como método de separación se ha ido imponiendo en diferentes sectores industriales: tratamiento de aguas, industria alimentaria, industria farmacéutica, etc. Permite obtener efluentes sin contaminantes, reciclar el agua de proceso y recuperar productos valiosos que pueden ser reutilizados en el proceso o en otras aplicaciones. Todo ello, lleva consigo mejoras en el propio proceso de producción: una reducción de los costes, aumento de la calidad de los productos obtenidos y minimización de los residuos generados (Scott y Hughes, 1.996).

2.1.1. Procesos de membrana

Una membrana es una barrera que separa dos fases y limita el paso de especies químicas a su través de una manera específica. Esto provoca el rechazo de uno o más componentes presentes en una mezcla líquida al aplicar una fuerza impulsora, consiguiéndose una separación en función del tamaño de las moléculas presentes. La fracción que atraviesa la membrana se llama permeado, mientras que la fracción que es retenida se denomina rechazo (Scott y Hughes, 1.996; Zeman y Zydney, 1.996; Mulder, 1.998).

Los principales procesos con membranas son la microfiltración (abreviada como MF), la **ultrafiltración (UF)**, la nanofiltración (NF), la ósmosis inversa (RO), la diálisis (D), la electrodiálisis (ED), la separación de gases (GS) y la pervaporación (PV). Las técnicas más usadas son MF, UF, NF y RO. En la figura 2.1 se indican los intervalos de aplicación de cada uno de los procesos de membrana en los que la fuerza impulsora es la diferencia de presión, referidos al tamaño de los poros de las membranas en cada uno de los procesos y al peso molecular de los solutos que pueden separarse.

Debido al diferente tamaño de poro de cada una de las membranas utilizadas por las diferentes técnicas, éstas serán permeables a distintas especies. En la figura 2.2 puede observarse el comportamiento típico de las membranas de cada proceso frente a distintas

especies de tamaño creciente: agua, sales, azúcares, macromoléculas y partículas en suspensión.

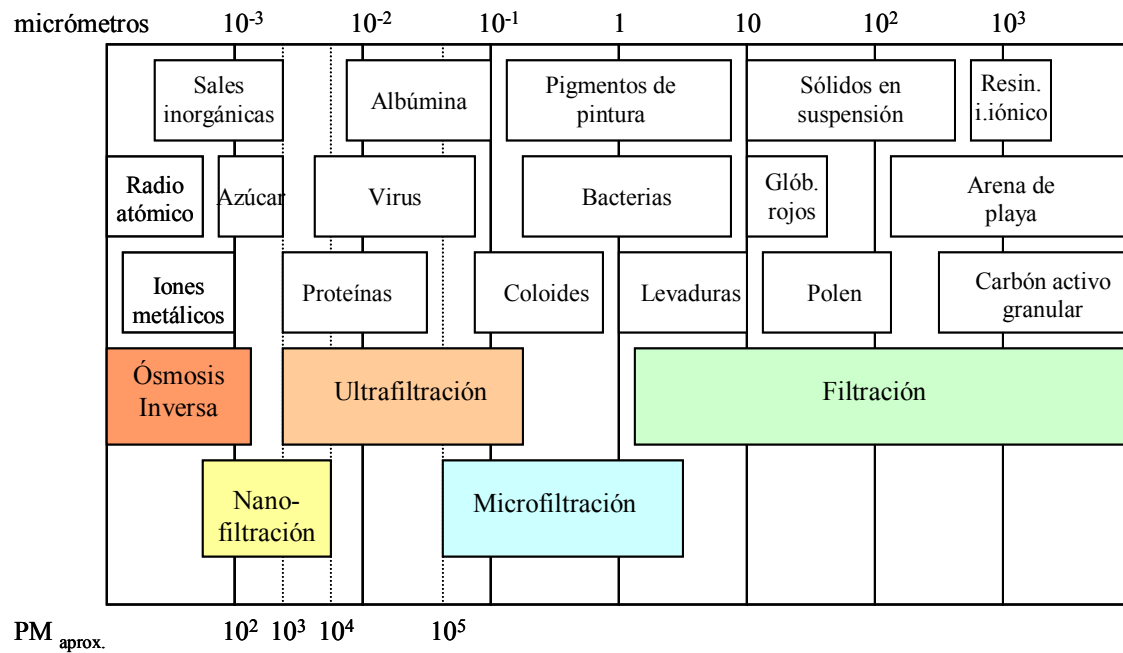


Figura 2.1. Intervalo de aplicación de procesos de filtración con membrana donde la fuerza impulsora es ΔP .

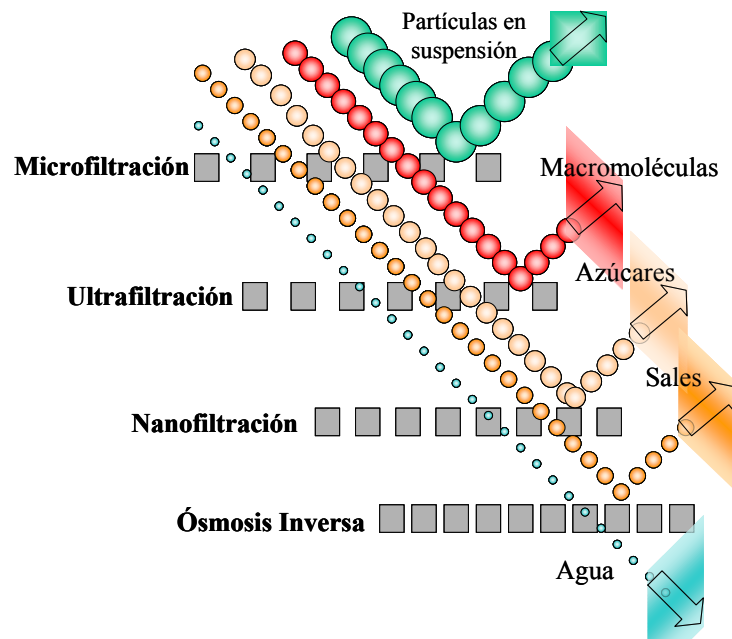


Figura 2.2. Sustancias retenidas en función del proceso de membrana utilizado.

En general, la filtración es un medio de eliminar sólidos no deseados presentes en una corriente líquida o gaseosa mediante un proceso mecánico de tamizado. Todas las moléculas con tamaños mayores que la luz del filtro son retenidas por éste. Para ello debe aplicarse un gradiente de presión a través del filtro para obligar al fluido a atravesar el medio filtrante. Idealmente, la corriente permeado resultante debería estar exenta de sólidos suspendidos, pero los filtros convencionales de menor tamaño de luz dejan escapar fragmentos de sólidos que tienen un tamaño inferior a 1 μm .

Por este motivo han ido apareciendo diferentes técnicas basadas en el uso de membranas, con una capacidad de separación cada vez mayor, que suelen clasificarse atendiendo a diferentes aspectos:

- El tipo de membrana (por su naturaleza, estructura, carga superficial, composición química y forma);
- El mecanismo de separación (por el tamaño de poro, la solubilidad, la difusión o la carga);
- La fuerza impulsora (por una diferencia de presión, una diferencia de concentración, una diferencia de potencial o una diferencia de presión de vapor).

En la tabla 2.1 se muestran algunas características de cada uno de los procesos de membrana. A continuación, se realiza un breve repaso de los distintos procesos de membrana (Scott y Hughes, 1.996).

En los procesos de **microfiltración (MF)** el medio filtrante es una membrana de tamaño de poro uniforme comprendido entre 0,05 y 1 μm y una densidad de poro aproximada del 80 %. El funcionamiento de este proceso es similar y comparable a una filtración clásica, en la que la separación se lleva a cabo en función del tamaño de partícula, aunque la separación está influida por interacciones entre la superficie de la membrana y la disolución. La elevada densidad de poro de estas membranas implica bajas resistencias hidrodinámicas, y por lo tanto elevados flujos de permeado a través de la membrana (litros de permeado por hora y por metro cuadrado de membrana). En este proceso la fuerza impulsora es la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana,

que suele ser inferior a 2 bares. Las membranas de microfiltración dejan pasar las sales, por lo que no hay que vencer ninguna presión osmótica.

La microfiltración se utiliza para la eliminación de partículas de corrientes líquidas y gaseosas de las industrias químicas, bioquímicas, farmacéuticas y alimenticias; en la clarificación y filtración estéril de emulsiones y suspensiones termolábiles; en la producción de agua pura para la industria electrónica; en la purificación de productos, filtración de gases y recuperación de disolventes de proceso en la industria química; y en el tratamiento de aguas residuales (Vigneswaran y col., 2.000; Wang y col., 2.000).

Tabla 2.1. Características de los procesos con membranas.

Proceso	Tipo membrana	Mecanismo separación	Fuerza impulsora	Sustancias permeado	Sustancias retenidas
Microfiltración	Microporosa Simétrica	Tamaño de poro	Diferencia de presión	Agua, Sólidos disueltos	Compuestos de PM>500.000
Ultrafiltración	Microporosa Asimétrica	Tamaño de poro	Diferencia de presión	Agua, Sustancias bajo PM	Coloides, Moléculas de PM>500
Nanofiltración	Microporosa Asimétrica	Tamaño de poro	Diferencia de presión	Aguas, sales	Moléculas de PM>200
Ósmosis inversa	Homogéneas Compuestas Asimétricas	Solubilidad Difusión	Diferencia de presión	Agua	Iones, compuestos de PM>50
Diálisis	Microporosa Simétrica	Difusión en membrana	Diferencia de concentración	Compuestos orgánicos de bajo PM	Sales, Compuestos de PM>1.000
Electrodiálisis	Intercambio iónico	Carga de los iones	Diferencia de potencial	Iones	Compuestos orgánicos
Separación de gases	Homogéneas Simétricas	Solubilidad Difusión	Diferencia de presión de vapor	Gases rápidos	Gases lentos, Sales
Pervaporación	Homogéneas Asimétricas	Solubilidad Difusión	Diferencia de presión de vapor	Agua (vapor)	Sales, compuestos orgánicos

La **ultrafiltración (UF)** es un proceso controlado por la presión transmembranal que abarca la región comprendida entre la MF y la RO. El tamaño de poro de la membrana oscila entre 0,001 y 0,05 μm . Este tamaño de poro exige fuerzas impulsoras de hasta 10 bares. La principal aplicación de este proceso es la separación de macromoléculas con un peso molecular comprendido entre 300 y 300.000 Da. Las membranas de ultrafiltración son permeables a las moléculas de peso molecular 500 Da y muestran bajos rechazos a las

sales. Los efectos de la presión osmótica en las membranas de ultrafiltración son pequeños y la presión transmembranal aplicada se utiliza fundamentalmente para compensar la resistencia del líquido para permear a través de la red porosa de la membrana. El mecanismo de separación en UF es de tipo tamiz, en el que un aumento en la presión aplicada conlleva un aumento en el flujo de permeado. Sin embargo, el fenómeno de polarización por concentración, que se estudiará más adelante, impone un límite superior de presión en la práctica. También se produce un fenómeno de ensuciamiento (*fouling*) que provoca un descenso paulatino de los flujos de permeado con el tiempo de vida de la membrana debido a cambios en la naturaleza de los poros de ésta (Wijmans y col., 1.985; Van Oers y col., 1.992; Geckeler y Volchek, 1.996).

Algunas aplicaciones de la ultrafiltración son la concentración de proteínas, enzimas, hormonas, etc.; el tratamiento de residuos y efluentes químicos y nucleares; la recuperación y reciclaje de baños de pintura electrostática de automoción; en la industria papelería; la clarificación de zumos y vinos y la concentración estéril de leche; el tratamiento de antibióticos, de sangre, de plasma, etc.

La **nanofiltración (NF)** es un proceso controlado por la presión y tiene un área de aplicación intermedia entre la ósmosis inversa y la ultrafiltración. Permite separar iones y pequeñas moléculas de azúcar en disolución. Es muy utilizada en la producción de nuevos productos en la industria alimentaria y biotecnológica. La nanofiltración opera a presiones comprendidas entre 5 y 20 bares, y suele utilizarse cuando no se necesitan elevados rechazos de sodio (como en la ósmosis inversa) pero sí de determinados iones divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}). El tamaño de corte típico de las membranas de nanofiltración es de 200 Da.

Las principales aplicaciones de la nanofiltración son el procesado de sueros lácteos salados y de preparados farmacéuticos; la eliminación del color, del carbono orgánico total (COT) y los precursores del trihalometano en aguas superficiales; la eliminación de la dureza y de sólidos de aguas subterráneas, etc. (Bodzek y col., 2.002; Seidel y Elimelech, 2.002).

En un proceso de **ósmosis (DO)** se tiene una disolución salina (compuesta por agua y una sal diluida) separada de una disolución acuosa (mayoritariamente agua) por medio de

una membrana semipermeable (que sólo permite el paso del agua, pero no de iones). El agua, debido al gradiente de concentración de sales a ambos lados de la membrana, se difunde a través de ésta hacia el lado de la disolución salina hasta que se alcanza el equilibrio osmótico. Esto produce un aumento de la presión respecto a la presión atmosférica en el lado de la disolución salina, que se denomina presión osmótica.

La **ósmosis inversa (RO)** es el proceso opuesto consistente en aplicar una presión en el lado salino, logrando que el flujo de agua hacia éste sea cada vez más pequeño, hasta anularse cuando la presión ejercida iguale a la presión osmótica. Si se sigue aumentando la presión, el agua comienza a pasar del lado de la disolución salina hacia el lado del agua. Este flujo en sentido contrario es lo que se llama ósmosis inversa. Como se ha de superar la presión osmótica de la disolución inicial, nos encontramos ante un proceso a alta presión (10-70 bares). Las membranas de ósmosis inversa carecen de poros en el sentido físico, y sólo atraviesan la membrana aquellas sustancias polares que son capaces de interaccionar con los grupos activos de la cadena polimérica que la componen y que además son de un tamaño inferior a los intersticios de la estructura de la membrana. Las membranas de ósmosis inversa sí son capaces de retener sales dejando que sólo las atraviese el agua.

La mayor aplicación de la ósmosis inversa se da en procesos que contienen solutos inorgánicos. El tamaño típico de las partículas que pueden separarse con este método va desde 0,0001 μm hasta 0,001 μm (1-10 Å) y con solutos de pesos moleculares mayores de 50 Da. Las principales aplicaciones de la ósmosis inversa están dentro del campo de la desalación de aguas subterráneas y marinas, la producción de agua ultrapura, la concentración de zumos, azúcares y leche, etc. (Álvarez y col., 2.002; Madwar y Tarazi, 2.003).

La **diálisis (D)** es un proceso controlado por la diferencia de concentración de soluto entre las dos caras de la membrana. Se ha utilizado tradicionalmente en medicina, en el tratamiento de insuficiencias renales y en la purificación de plasma sanguíneo. Es un proceso en el que se separan moléculas muy grandes, normalmente coloides, de moléculas pequeñas, habitualmente iones inorgánicos. La separación es debida a la diferente afinidad y movilidad de cada especie en la membrana. Los componentes se difunden por la formación de un gradiente de concentraciones. Se puede mejorar la separación mediante la

aplicación de presión, de una diferencia de potencial, o por la introducción de una disolución tampón en el lado del permeado que mantenga los perfiles de concentración. El grado de permeación durante la diálisis está controlado por dos procesos: la difusión de soluto a través de los poros de la membrana y la difusión del soluto a través de las dos capas límites formadas en ambas superficies de la misma. La principal desventaja de la diálisis es que se trata de un proceso relativamente lento y que posee una selectividad limitada, lo que ha condicionado sus aplicaciones industriales. Las aplicaciones industriales más conocidas son la recuperación de hidróxido sódico de disoluciones de hemicelulosa formadas durante la producción del rayón, y la eliminación del alcohol de la cerveza (Zufall y Wackerbauer, 2.000).

La **electrodiálisis (ED)** permite una separación selectiva de iones, cuando éstos tienen una carga opuesta a otros presentes en la misma disolución. Se utilizan membranas que son selectivas a unos iones determinados, y que por ello se llaman intercambiadoras de iones. Estas membranas poseen grupos cargados a los que pueden adherirse iones de carga opuesta (contraiones). Estos grupos suelen ser sulfónicos o carboxílicos (en los intercambiadores de cationes) y sales de amonio cuaternario para intercambiadores de aniones. Cuando se introduce una membrana de electrodiálisis en una disolución de un electrolito, y se aplica una corriente eléctrica, los iones con la misma carga que los grupos de la membrana pueden fluir desde una cara a la otra de la misma bajo la influencia de un gradiente de potencial. Por ello, las membranas catiónicas son permeables a los cationes y casi impermeables a los aniones y viceversa para las aniónicas.

En los módulos de electrodiálisis suelen utilizarse empaquetamientos de ambos tipos de membranas colocadas alternativamente. El conjunto es rodeado con dos electrodos, un cátodo y un ánodo. Al aplicar corriente eléctrica, los cationes intentarán desplazarse hasta el cátodo y los aniones hacia el ánodo. La presencia de membranas ion-selectivas restringe el movimiento de las especies cargadas, de manera que en cada compartimento tanto cationes como aniones serán enviados a compartimentos adyacentes por el transporte de carga en direcciones opuestas. Esto provoca una dilución en la disolución de la cámara en cuestión, y una concentración de especies en las cámaras adyacentes. Como resultado, se obtienen dos corrientes de electrolito, una de ellas concentrada en la sal disuelta y la otra muy diluida.

Las mayores aplicaciones de la electrodiálisis están en la concentración de disoluciones de electrolitos (industria alimentaria, farmacéutica y metalizado de superficies) y en la desionización de disoluciones (agua salobre, agua marina) (Pierard y col., 2.002; Quemeneur y col., 2.002).

La **separación de mezclas de gases (GS)** es posible mediante el uso de membranas. En el caso de membranas porosas la causa de esta separación es la diferencia en los flujos de Knudsen de los componentes a través de los poros de la membrana, que tienen un tamaño inferior a los recorridos medios libres de las moléculas. Tiene poca capacidad de separación, y sólo se utiliza industrialmente para el enriquecimiento del hexafluoruro de uranio. En el caso de las membranas no porosas, el mecanismo de separación de gases es debido a las diferentes permeabilidades de los gases constituyentes de la mezcla.

La **permeación de gases (GP)** permite la separación de gases sin cambio de fase, debida a los diferentes tamaños moleculares de los mismos y a sus solubilidades en la membrana. Los gases con moléculas más pequeñas tienen coeficientes de difusión más grandes y en un entorno libre de convección, pueden separarse en virtud de sus diferentes movilidades. Las mayores aplicaciones industriales de este proceso son la separación y recuperación de hidrógeno a partir de gas de refinería y de amoníaco; la purificación de gases naturales; la recuperación de metano del biogás; la separación de oxígeno y nitrógeno del aire y la deshidratación de gases (Baker, 2.002).

Por último, la **pervaporación (PV)** permite la separación de mezclas líquidas miscibles, obteniéndose productos más concentrados en determinados constituyentes. El interés en este proceso está aumentando debido a las limitaciones prácticas de la ósmosis inversa en muchas separaciones teóricamente posibles, pero que requerirían de elevadísimas presiones. En la pervaporación se aplican bajas presiones (casi vacío) en la cara de la membrana correspondiente al permeado mientras que la otra cara se pone en contacto con la disolución a tratar. La presión parcial del permeado se mantiene por debajo de la presión de saturación y se genera una fuerza impulsora. Esta baja presión parcial de la cara del permeado puede producirse también usando un gas inerte.

Este proceso implica transferencia de masa y de calor simultáneamente, ya que se requiere un calor latente para “pervaporar” el líquido. El principio de separación no es el mismo que el de la destilación, en el que la separación depende en gran medida del equilibrio líquido-vapor, y no de la solubilidad y difusividad de los constituyentes de la mezcla en la membrana. El transporte a través de la membrana es una secuencia de tres pasos: adsorción selectiva de componentes en el lado del alimento, difusión selectiva a través de la membrana y desorción del permeado en la fase vapor. Como resultado de este proceso, se obtiene un permeado que tiene una composición diferente de la que tendría si únicamente se diera un equilibrio líquido-vapor en el que no interviniera ninguna membrana. Este proceso no está limitado por la formación de azeótropos, por lo que ha tenido una importante aplicación en la deshidratación de azeótropos de agua y etanol (Hung y col., 2.003).

En la tabla 2.2 se resumen las principales ventajas e inconvenientes de los procesos con membranas.

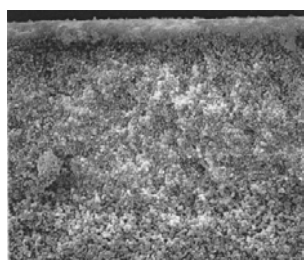
Tabla 2.2. Ventajas e inconvenientes de los procesos con membrana.

VENTAJAS	INCONVENIENTES
<ul style="list-style-type: none"> ○ Condiciones de trabajo suaves. ○ Separación en continuo. ○ Acoplamiento a otros procesos de separación. ○ Bajo coste de la energía. ○ No adición de productos químicos. ○ Recuperación de productos valiosos. ○ Propiedades de las membranas variables y ajustables según materiales y tipos. ○ Escalado sencillo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Corta duración de las membranas. • Disminución del flujo por ensuciamiento, polarización por concentración. • Limitada estabilidad de determinadas membranas frente a pH, oxidantes, temperaturas, etc. • Necesidad de limpieza periódica. • Necesidad de pretratamientos.

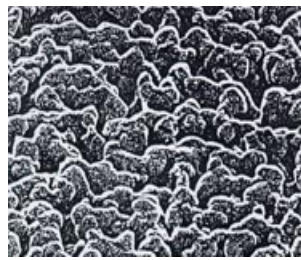
2.1.2. Tipos de membranas

Las membranas pueden clasificarse en función de diferentes características:

- **Por su naturaleza, en simples o compuestas.** Las membranas simples están formadas por un solo material, mientras que las compuestas o heterogéneas, tienen distintos materiales, normalmente distribuidos en forma de capas, como se muestra en la figura 2.3. Las membranas compuestas dan la posibilidad de variar a voluntad la composición, porosidad y espesor de la capa activa, controlando el flujo de permeado y el rechazo de sales.
- **Por su estructura, en simétricas o asimétricas.** En las membranas simétricas el tamaño del poro no varía a través de la membrana, mientras que en las asimétricas existe un gradiente de tamaño de un lado a otro de la membrana. Las membranas simétricas son las más utilizadas en microfiltración, ya que actúan como filtros y retienen las partículas dentro de su estructura interna. Estas membranas presentan altas permeabilidades y bajo rechazo de sales. Las membranas asimétricas se usan en el resto de procesos a presión y tienen la ventaja de que conjugan altas velocidades de filtración junto con una buena estabilidad mecánica. Tienen una fina y selectiva capa de 0,1 a 1 μm de espesor sobre una estructura porosa de 100-200 μm de espesor, que actúa exclusivamente de soporte y tiene poco efecto en las características de la separación.



(a)



(b)

Figura 2.3. Estructuras de dos tipos de membranas: (a) membrana asimétrica compuesta, (b) membrana simétrica simple.

- **Por su carga superficial, en positivas o negativas, bipolares o neutras.** Se distinguen estos cuatro tipos según que la membrana tenga grupos terminales que le confieran carga positiva, negativa, ambas o ninguna.
- **Por su composición química, en poliméricas o cerámicas.** Las membranas poliméricas son las más ampliamente usadas en todos los procesos de membrana. No obstante, no todos los polímeros son adecuados, aunque tengan selectividades adecuadas, puesto que pueden ser demasiado frágiles e inestables frente al pH y la temperatura. Por ello, se han desarrollado membranas compuestas que tienen una delgada capa de polímero sobre un soporte poroso. Las membranas poliméricas más usadas son las de acetato de celulosa y las poliamídicas. Las membranas cerámicas tienen alta resistencia física y química, a la temperatura, a los disolventes orgánicos y al cloro. Son fáciles de esterilizar y tienen gran resistencia a la corrosión, aunque son mucho más caras que las poliméricas, tanto en equipos como en operación. Suelen estar fabricadas en óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) o en óxido de zirconio (ZrO_2).
- **Por su forma, en planas, espirales, tubulares o de fibra hueca** (figura 2.4). Las membranas planas presentan una capa activa plana, mientras que las tubulares están formadas por un tubo, con la capa activa en el interior, por el que circula la disolución a tratar. El permeado sale radialmente hacia el exterior.

Las membranas espirales están basadas en las planas, pero se ensamblan enrolladas en un cartucho, de manera que el módulo resultante tiene una elevada densidad de empaquetamiento.

Las membranas de fibra hueca disponen en su exterior, interior o en ambos lados de una película muy densa (capa activa) soportada sobre una estructura porosa que tiene forma de tubo muy fino. Los módulos están formados por muchas de estas fibras.

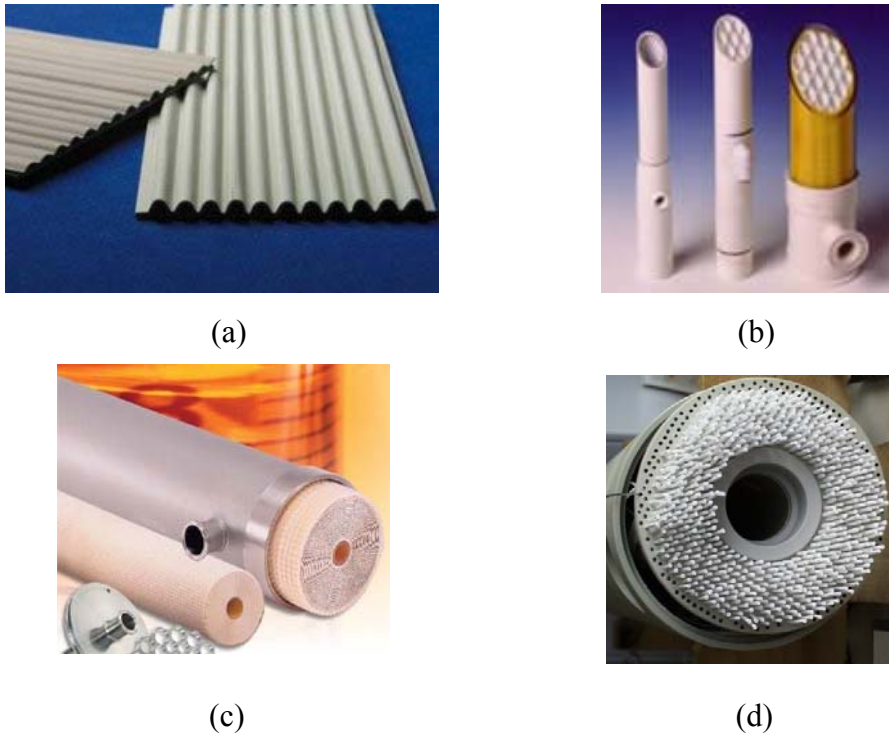


Figura 2.4. Módulos de membranas: (a) plano, (b) tubular, (c) espiral, (d) de fibras huecas.

2.1.3. Tipos de flujo

Los procesos de membrana en los que la fuerza impulsora es la diferencia de presión pueden clasificarse en función del tipo de flujo en procesos de filtración en profundidad y procesos de flujo cruzado (figura 2.5).

- **Filtración en profundidad** (*dead-end*)

En este tipo de procesos sólo hay una corriente de entrada y una de salida, quedándose las partículas retenidas en la membrana (figura 2.5 a). Requiere lavados cada cierto tiempo en contracorriente para eliminar las partículas atrapadas y recuperar las características de la membrana. Este tipo de flujo es el más utilizado en microfiltración.

- **Flujo cruzado** (*cross-flow*)

A partir de una corriente de entrada hay dos corrientes de salida, el permeado (moléculas que atraviesan la membrana) y el rechazo (moléculas que no la atraviesan). Este tipo de flujo disminuye el efecto de la polarización por concentración y es el más utilizado en ultrafiltración y en ósmosis inversa.

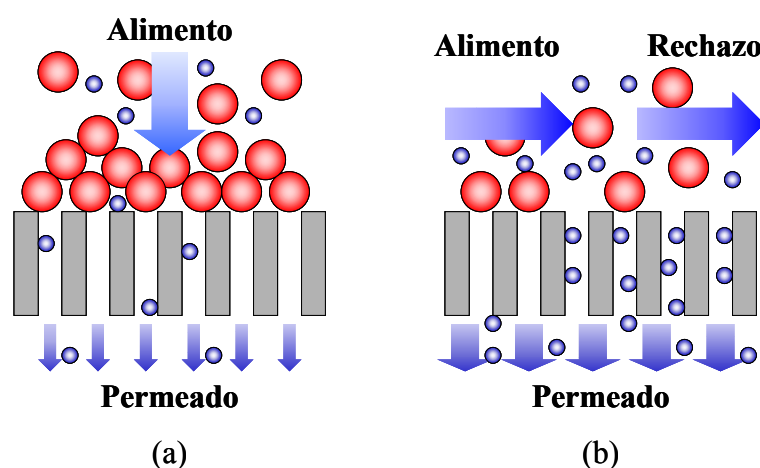


Figura 2.5. Tipos de flujo: a) Filtración en profundidad, b) Flujo cruzado.

2.2. ULTRAFILTRACIÓN

Como ya se ha comentado, la ultrafiltración es un proceso de separación con membranas basado en la exclusión por tamaño, cuya fuerza impulsora es la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana, y que permite separar moléculas que tengan un tamaño comprendido entre 0,001 y 0,05 μm . El término fue introducido por Bechhold en el año 1.907 para diferenciar este proceso de la separación por filtración, en la que se separan partículas mucho más grandes (Bechhold, 1.907).

Como se observa en la figura 2.6, en un proceso de ultrafiltración en flujo cruzado el alimento se impulsa a la membrana con una bomba que proporciona la presión de trabajo, y fluye de forma paralela a la membrana. Una parte del alimento permea a través de la membrana, obteniéndose una corriente denominada permeado, mientras que otra no pasa a través de la membrana, dando una corriente denominada rechazo. En la corriente

rechazo existe una válvula que permite controlar la diferencia de presión existente entre las dos caras de la membrana (presión transmembranal).

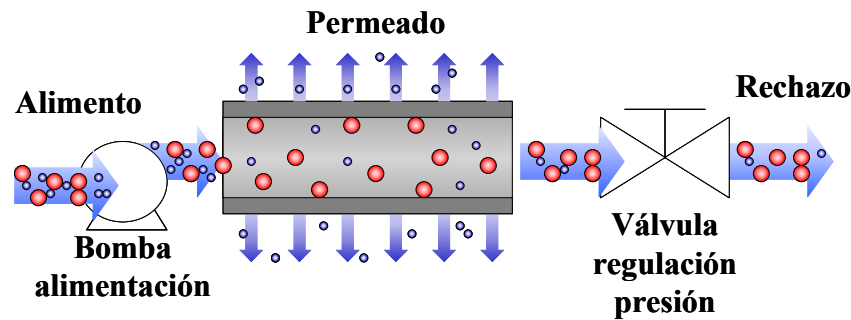


Figura 2.6. Principio de la ultrafiltración.

2.2.1. Conceptos y definiciones

Resulta conveniente aclarar ciertas definiciones previas que se utilizan en los procesos de membrana, y que a continuación se exponen (Goldsmith, 1.971; Volchek y col., 1.993; Scott y Hughes, 1.996; Zeman y Zydney, 1.996; Mulder, 1.998).

a) Flujo de permeado

El flujo volumétrico de permeado es el volumen de permeado que atraviesa una sección de membrana en la unidad de tiempo (m/s). Aunque a lo largo de todo este trabajo se utilizarán las unidades del Sistema Internacional, en el caso del flujo de permeado y de la presión se han elegido los LHM [$l/(h \cdot m^2)$] y bares, respectivamente, por ser ampliamente utilizados en la bibliografía. El flujo de permeado viene dado por la ecuación de Darcy:

$$J_v = \frac{P_w}{l} (\Delta P - \Delta \Pi) \quad [2.1]$$

donde P_w es el coeficiente de permeabilidad [$l/(h \cdot m \cdot bar)$], ΔP y $\Delta \Pi$ son las diferencias de presión (bar) hidrostática y osmótica, respectivamente, entre el alimento y el permeado, y l es el espesor de la membrana (m). Los efectos osmóticos son usualmente menores en

ultrafiltración que en ósmosis inversa debido al gran tamaño de los solutos macromoleculares separados en aquélla.

El cociente entre P_w y l se conoce como L_p (coeficiente de permeabilidad de la membrana por unidad de espesor de la misma) y se mide en $l/(h \cdot m^2 \cdot bar)$.

b) Presión transmembranal

La presión transmembranal es la diferencia de presión entre las dos caras de la membrana (la del alimento y la del permeado), y es la fuerza impulsora que obliga a las moléculas más pequeñas que el tamaño de poro de la membrana a atravesar ésta.

Puede calcularse con la siguiente expresión:

$$\Delta P = P_a - P_p \quad [2.2]$$

donde ΔP es la presión transmembranal (en bares) y P_a y P_p son las presiones de las corrientes alimento y permeado, respectivamente.

La presión en la corriente alimento suele calcularse como la media de las presiones a la entrada y a la salida del módulo de ultrafiltración:

$$P_a = \frac{P_{ENTRADA} + P_{SALIDA}}{2} \quad [2.3]$$

c) Coeficiente de rechazo de un soluto

El coeficiente de rechazo observado para una especie i presente en la disolución alimento viene dado por la ecuación:

$$R_i = 1 - \frac{C_{ip}}{C_{ia}} \quad [2.4]$$

donde C_{ip} es la concentración de un determinado soluto i en el permeado, mientras que C_{ia} es la concentración de dicho soluto en el alimento.

El coeficiente de rechazo real de la membrana (R_i') se define en función del cociente entre la concentración de soluto i en el permeado (C_{ip}) y la concentración en la capa adyacente a la membrana (C_{im}):

$$R_i' = 1 - \frac{C_{ip}}{C_{im}} \quad [2.5]$$

Ambos coeficientes de rechazo suelen tener valores comprendidos entre 0 y 1. Cuando el valor del coeficiente de rechazo para un soluto se aproxima a cero, significa que no está siendo separado apreciablemente por la membrana. Por el contrario, cuando el rechazo es de 1, la capacidad de separación es muy alta.

d) Selectividad de una membrana

La selectividad de la membrana hacia una mezcla de solutos A y B se expresa habitualmente en forma de factor de separación α :

$$\alpha_{a,b} = \frac{y_a / y_b}{x_a / x_b} \quad [2.6]$$

donde y_a e y_b representan las concentraciones de los componentes A y B en el permeado y x_a y x_b las concentraciones de los mismos en el alimento. Este factor de separación puede tener valores comprendidos entre cero e infinito. Los valores próximos a estos límites son favorables para la separación selectiva de los dos componentes, mientras que un valor próximo a 1 sería muy desfavorable.

e) Perfil de corte de tamaños moleculares (*Molecular Weight Cut-Off, MWCO*)

El principal método de caracterización de una membrana consiste en determinar el tamaño de sus poros. Esta medida es muy complicada de realizar, sobre todo en determinadas membranas como las de ósmosis inversa, donde no existen realmente los poros. La forma más común de caracterizar una membrana es determinando su tamaño

nominal de corte, MWCO o *cut-off*, es decir, el tamaño molecular (en daltons) de las especies para las cuales se espera un coeficiente de rechazo de al menos 0,9. El coeficiente de rechazo se refiere al tanto por uno de soluto que no atraviesa la membrana.

Para cada membrana se puede construir una gráfica en la que se representa el valor del coeficiente de rechazo para una serie de compuestos químicamente semejantes de pesos moleculares conocidos y diferentes. Una curva de “corte” típica tendría la forma de la figura 2.7. Estos valores de tamaños nominales de corte son sólo aproximados porque las mismas moléculas pueden tener diferentes radios dependiendo de las propiedades de la disolución, como el pH y la fuerza iónica. Además, siempre habrá interacciones físico-químicas entre el soluto, el disolvente y la superficie de la membrana. Estas interacciones pueden ser atractivas o repulsivas y conducen a enlaces entre las moléculas y la superficie de la membrana, lo que reduce su permeabilidad.

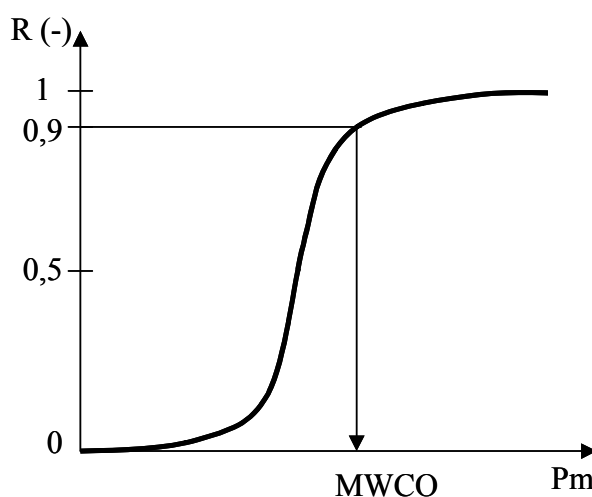


Figura 2.7. Influencia del peso molecular de soluto (daltons) sobre el coeficiente de rechazo.

2.2.2. Naturaleza del flujo a través de la membrana

Si no se consideran fenómenos que, como el ensuciamiento o la polarización por concentración, limitan el flujo y que serán estudiados en los capítulos siguientes, la naturaleza del flujo a través de una membrana bajo la acción de un gradiente de presión

puede ser explicada básicamente mediante un modelo difusivo o un modelo de poro. Este último es el más utilizado cuando se trabaja con membranas porosas.

El flujo de permeado a través de una membrana, constituida por un tabique poroso capaz de efectuar cierta separación entre los elementos constituyentes de un líquido, puede ser descrito por la ecuación de Kozeny-Carman si consideramos un modelo de esferas empaquetadas (Mulder, 1.998):

$$J_w = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_0^2} \cdot \frac{\Delta P}{\mu \cdot l} = L_p \Delta P \quad [2.7]$$

Siendo:

- J_w = flujo de disolvente en la corriente permeado [$l/(h \cdot m^2)$];
- ΔP = la presión transmembranal (bar);
- μ = la viscosidad dinámica del disolvente (bar·h);
- ε = porosidad de la membrana (adimensional);
- S_0 = área por unidad de volumen de la membrana (m^{-1});
- l = espesor de la membrana (m);
- K = constante de Kozeny-Carman;
- L_p = coeficiente de permeabilidad por espesor [$l/(h \cdot m^2 \cdot bar)$].

De acuerdo con esta ecuación, para una membrana de características determinadas, el flujo volumétrico en un proceso de ultrafiltración de un disolvente debería ser proporcional a la caída de presión a través de la membrana, con una pendiente inversamente proporcional a la viscosidad del disolvente (figura 2.8 a). Sin embargo, en un proceso de ultrafiltración de disoluciones que contengan solutos macromoleculares, la situación experimental es la que se muestra en la figura 2.8 b). Se puede distinguir una región, para altas presiones, en la cual el flujo no depende de la caída de presión a través de la membrana, sino de la transferencia de materia. De este comportamiento experimental se deduce que:

- a) A altas presiones comienzan a ser importantes algunos procesos que no se habían tenido en cuenta y que limitan el flujo (transferencia de materia).

- b) Para evitar la aparición de estos fenómenos y obtener los más altos flujos posibles, se debe minimizar la viscosidad, aumentando la temperatura o disminuyendo la concentración de soluto de la disolución. También se ha observado experimentalmente que un aumento de turbulencia en la superficie interna de la membrana mejora el flujo de permeado (Wijmans y col., 1985).

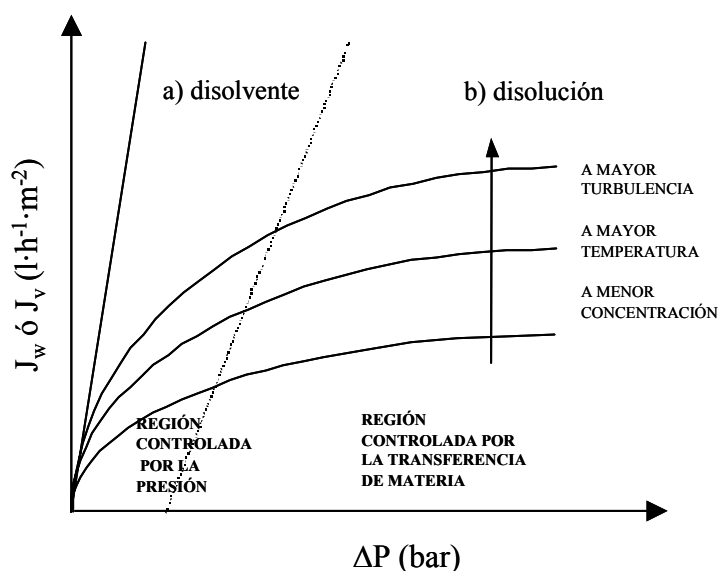


Figura 2.8. Correlación generalizada entre la presión transmembranal y el flujo, indicando las zonas controladas por la presión y por la transferencia de materia.

2.2.3. Configuraciones del proceso de ultrafiltración

En las aplicaciones comerciales de procesos de ultrafiltración en flujo cruzado son tres las configuraciones básicas que se usan: de paso único (*single-pass*), discontinua o por cargas (*batch*), y de alimentación y sangrado (*feed-and-bleed*). En la figura 2.9 se muestran esquemáticamente estas configuraciones (Zeman y Zydney, 1996).

En la **configuración de paso único** (figura 2.9 a) el rechazo obtenido se envía a otro recipiente o se elimina. El principal inconveniente de esta configuración en aplicaciones a gran escala, es que resulta difícil obtener el caudal de permeado deseado en un solo paso. Esta configuración se usa en algunos sistemas de purificación de agua, pero, en ese caso, la operación funciona en la modalidad de flujo a través (*dead-end*), forzando a

la corriente rechazo a ser igual a cero, de modo que todo el alimento permea a través de la membrana.

En la **configuración discontinua** (2.9 b), toda la corriente rechazo se recircula al tanque de alimento. Esta configuración es la más usada en operaciones comerciales a pequeña escala. Los gastos de bombeo asociados con este tipo de configuración suelen ser bastante altos, pero se pueden reducir sustancialmente añadiendo una corriente de recirculación parcial, como se indica en la línea punteada de la figura 2.9 b). Esta consideración es válida siempre que el caudal de recirculación sea superior al de alimentación. El consumo energético de una bomba es proporcional al producto del caudal y del incremento de presión que suministra. El incremento de presión que debe aportar la bomba de recirculación es bajo e igual a la pérdida de carga a través del módulo de ultrafiltración.

Una variante de esta última configuración es la **semi-continua**. En ella, a medida que se extrae la corriente permeado, se repone el mismo volumen de corriente alimento a tratar. De este modo el volumen total del sistema es constante. En el caso de que se quieran separar dos compuestos de diferente tamaño, saliendo el más pequeño por la corriente permeado, el proceso se llama **diafiltración**, y la corriente repuesta estaría constituida por disolvente.

La **configuración de alimentación y sangrado** (figura 2.9 c) recircula sólo una parte de la corriente rechazo, mientras que el resto se recoge en continuo o constituye el alimento de una nueva etapa. Esta configuración se usa en aplicaciones comerciales a gran escala, y se diseña frecuentemente como multietapa por reducirse así el área de membrana requerida.

En la tabla 2.3 se comparan los requerimientos de área de membrana y tiempos de residencia característicos para cada una de las posibles configuraciones.

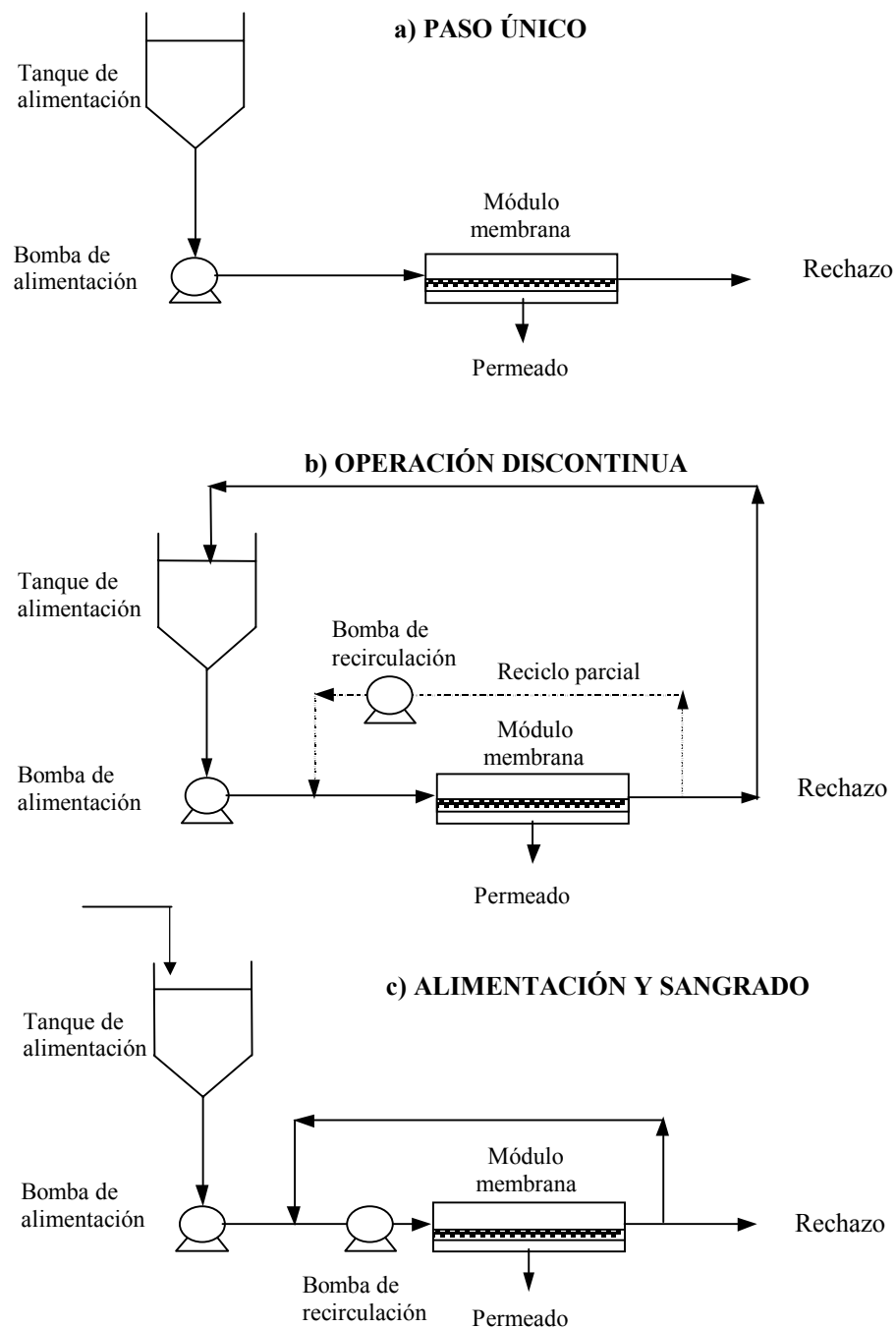


Figura 2.9. Comparación de las configuraciones de paso único (a), discontinua (b) y alimentación y sangrado (c), para un proceso de ultrafiltración de flujo cruzado.

Tabla 2.3. Requerimientos de área y tiempos de residencia para diferentes configuraciones del proceso de ultrafiltración.

Configuración	Área de membrana	Tiempo de residencia
Paso único	Moderada	Muy corto
Discontinua	Pequeña	Muy largo
Alimentación y sangrado	Elevada	Corto
Multietapa (alimentación y sangrado)	Pequeña	Corto

2.3. TÉCNICAS DE ULTRAFILTRACIÓN CON POLÍMEROS SOLUBLES EN AGUA

Varias tecnologías han sido estudiadas durante las últimas décadas con el objetivo de eliminar pequeñas concentraciones de iones metálicos de disoluciones acuosas. Una de ellas es la “Ultrafiltración Facilitada con Polímeros” (*PSU - Polymer Supported Ultrafiltration*) (Geckeler y col., 1.986; Volchek y col., 1.993; Geckeler y Volchek, 1.996, Müslehiddinoglu y col., *J. Membrane Sci.*, 1.998).

En varios estudios anteriores ha sido demostrada la viabilidad técnica de este método en la eliminación de iones metálicos, que posee, además, las ventajas de un proceso de ultrafiltración (bajo consumo energético, unidades compactas, bajos costes de capital y operatividad sencilla) (Smith y col., 1.997; Müslehiddinoglu y col., 1.998; Juang y Chiou, 2.001; Jones, 2.002, Pérez, 2.004). De hecho, ya han sido registradas un buen número de patentes que proponen procesos de recuperación de metales basados en la técnica PSU (Grinstead, 1.988; Davis, 1.990; Moriya y col., 1.995; Smith y col., 1.999; James y col., 2.001).

Para explicar este proceso se ha de considerar una disolución en la que existan dos microsolutos de diferente afinidad por un determinado macrosoluto. Se pretende separar selectivamente estos dos microsolutos, es decir, conseguir que cada uno de ellos termine en una corriente de proceso diferente (uno en el rechazo y otro en el permeado).

Cuando los dos microsolutos son de peso molecular semejante, la selectividad en su separación será pequeña si se someten a un proceso convencional de membrana. Todos los componentes de la disolución serán retenidos por la membrana (ósmosis inversa) o pasarán a su través (diafiltración, ultrafiltración, microfiltración). Para mejorar la separación se han investigado diferentes alternativas tales como la aplicación de campos eléctricos o magnéticos, o el uso de membranas ion-selectivas (Geckeler y Volchek, 1.996).

Otra alternativa para mejorar la separación consiste en unir el compuesto de interés a macromoléculas, aumentando así las dimensiones del mismo (Geckeler y col., 1.980; Strathmann, 1.980; Kobayashi y col., 1.987; Volchek y col., 1.993; Geckeler y Volchek, 1.996; Korus y col., 1.999; Tomida y col., 2.001). El principio de esta técnica es añadir polímeros solubles en agua y con grupos funcionales capaces de enlazar al compuesto que queremos separar de una mezcla multicomponente, de forma que este polímero forme compuestos macromoleculares con el compuesto de interés únicamente (figura 2.10).

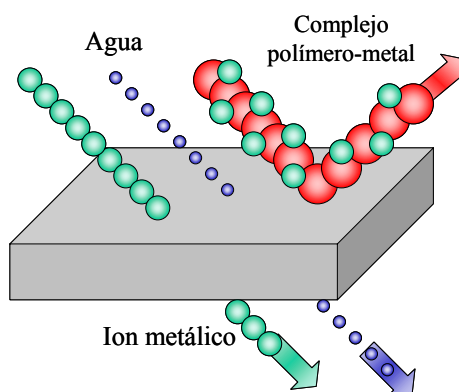


Figura 2.10. Representación esquemática de la formación del complejo macromolecular por iones metálicos y un polímero para su posterior separación selectiva con la técnica *PSU*.

De esta forma, el tamaño de las especies de interés se incrementa significativamente, mientras que el tamaño del resto de las especies permanece invariable. Si una disolución de estas características es ahora bombeada a través de una membrana de ultrafiltración, ésta separará el microsolutos de interés del otro microsolutos. La corriente rechazo, enriquecida en el microsolutos de interés, puede ser posteriormente tratada para recuperar este microsolutos libre y poder reutilizar el agente polimérico.

El proceso completo puede esquematizarse mediante la figura 2.11. En la etapa 1) se forma un complejo macromolecular entre los iones metálicos de interés y un polímero soluble en agua que posea grupos funcionales capaces de enlazarlos.

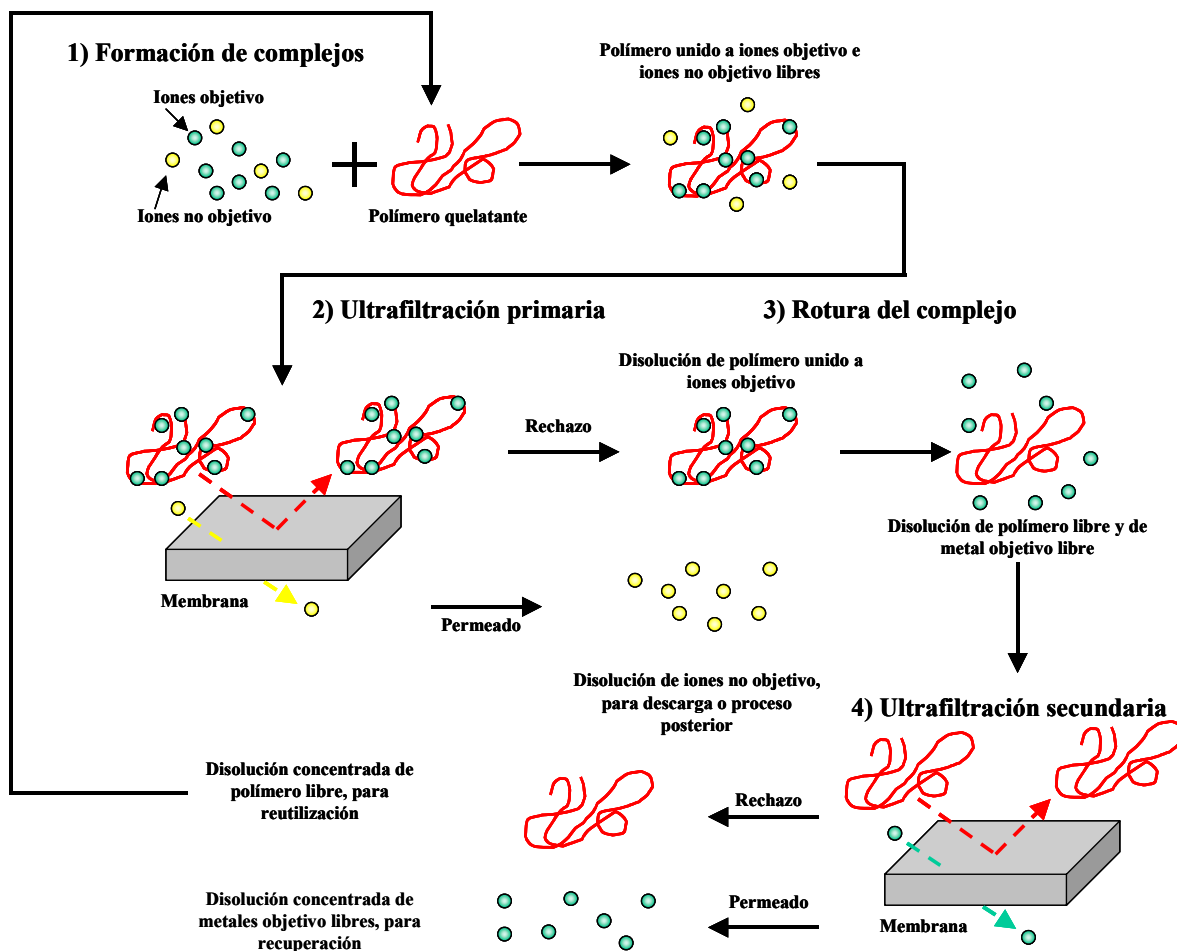


Figura 2.11. Esquema de un proceso PSU ideal.

La disolución del complejo formado se somete a una operación de ultrafiltración que permite retener el complejo y las moléculas de polímero libres, mientras que los iones que no han formado complejo atraviesan la membrana generando una corriente permeado, etapa 2). El permeado de esta primera etapa está exento de metales de interés y puede reutilizarse o eliminarse. Como rechazo obtenemos una disolución que contiene el polímero y el complejo macromolecular.

La siguiente etapa en este proceso requiere la ruptura del complejo mediante electrolisis (Barrón-Zambrano y col., 2004), adición de un ligando de menor tamaño y

mayor afinidad por el metal de interés (Juang y Chen, *J. Membrane Sci.*, 1.996) o mediante una ajuste de pH, etapa 3). Se genera una disolución con polímero libre e iones metálicos, que puede someterse a una segunda etapa de ultrafiltración, etapa 4). De este modo, se obtiene un rechazo formado por polímero listo para ser reutilizado y un permeado concentrado en metal libre, disponible para su recuperación mediante otros procesos (Geckeler y col., 1.980; Chaufer y Deratani, 1.988; Geckeler y Volchek, 1.996; Smith y col., 1.997; Bodzek y col., 1.999; Korus y col., 1.999; Thomson y Jarvinen, 1.999; Baticle y col., 2.000; Juang y Chiou, 2.001; Barrón-Zambrano y col., 2.002; Jones, 2.002; Cañizares y col., 2.002; Barrón-Zambrano y col., 2.004).

A lo largo de las distintas investigaciones acerca del método *PSU*, no sólo se han utilizado polímeros sintéticos, sino que también hay abundante bibliografía acerca de procesos de ultrafiltración con polímeros naturales como el chitosán, la lecitina y los lignosulfonatos (Ahmadi y col., 1.994; Mynin y Terpegov, 1.998; Juang y Shiau, 2.000; Llorens y col., 2.004).

2.3.1. Formación de complejos con polímeros solubles en agua

Polímeros solubles en agua

El éxito del proceso de separación dependerá de que el polímero utilizado tenga elevada afinidad hacia el microsoluto de interés, baja o nula afinidad hacia los demás, elevada solubilidad, adecuado peso molecular, posibilidad de regeneración, estabilidad química y mecánica, baja toxicidad y bajo coste (Geckeler y Volchek, 1.996). En la actualidad ninguno de los polímeros usados en la técnica *PSU* cumple todos los requisitos, por lo que habrá polímeros que sólo cumplan la mayor parte de los mismos.

Hay docenas de polímeros solubles en agua comercializados con diferentes grupos químicos funcionales:

- Los *polímeros aniónicos*, como el **ácido poliacrílico (PAA)** o el ácido polivinilsulfónico, son baratos y de baja toxicidad.

- Los *polímeros no iónicos*, tales como poliglicoles, polialcoholes, polióxidos, etc., no forman, por lo general, compuestos estables con los iones metálicos y por tanto no pueden usarse para la separación.
- Los *polímeros catiónicos* como, por ejemplo, **la polietilenimina (PEI)** y el poli(cloruro de dialildimetilamonio) (PDADMAC), que contienen grupos amino, muestran una buena selectividad hacia iones de los metales de transición, son baratos y presentan una toxicidad media.

Los polímeros solubles en agua suponen un mercado mundial que movió en el año 2.003 alrededor de 12.000 millones de euros. Además, se prevé un aumento anual en su consumo de entre el 2 y el 2,5 % durante los próximos 5 años, debido sobre todo a la fuerte demanda de polímeros naturales en alimentación. Aparecen en una gran variedad de productos y tienen aplicación en muchos campos, como por ejemplo el tratamiento de agua, la cosmética, productos de cuidado personal, industria farmacéutica, industria papelera, etc.

Reactividad de los polímeros solubles en agua

La formación de complejos con polímeros solubles en agua se produce por el carácter quelante de muchos polímeros solubles en agua. Un quelato es un complejo formado por un ion metálico y varios ligandos, en el que los ligandos pertenecen a la misma molécula o estructura molecular. El término procede del griego “*chele*”, que quiere decir “pinza de cangrejo”. Estos ligandos múltiples se denominan polidentados, y son capaces de asociarse con más de un par de electrones del ion metálico, formando un complejo con forma de anillo con gran estabilidad. Por ejemplo, la polietilenimina tiene grupos amino y el ácido poliacrílico tiene grupos carboxílicos, que forman quelatos estables con cobre, níquel y otros metales de transición (Kobayashi y col., 1.987; Geckeler y Volchek, 1.996), no interaccionando con los metales alcalinos y alcalino-térreos. El PAA y la PEI son dos de los agentes quelantes poliméricos más comúnmente usados y estudiados en el proceso *PSU*.

La aplicación del PAA (Número CAS 9003-01-4) en procesos de membrana para la recuperación de iones metálicos ha sido ampliamente estudiada en bibliografía (Spivakov y

col., 1.985; Volchek y col., 1.993; Tomida y col., 1.994; Le Goff y col., 1.997; Tomida y col., 1.998; Korus, 1.999; Tomida y col., 2.001), y la afinidad de dichos polímeros por estos iones se ha documentado en varios artículos de carácter analítico (Morlay y col., 1.998; Morlay y col., 1.999; Mougnot y col., 2.000). Su caracterización es bastante sencilla, debido a que únicamente posee grupos carboxílicos en sus unidades de repetición, lo que le hace tener una estructura lineal. El PAA no es excesivamente caro, ni tampoco tóxico. De hecho, algunos compuestos basados en él están legalmente autorizados para el contacto con alimentos (United States Food and Drug Administration, 2.003).

La PEI también ha sido muy utilizada en procesos de ultrafiltración facilitada con polímeros (Geckeler y col., 1.986; Geckeler y Volchek, 1.996; Smith y col., 1.997; Müslehiddinoglu y col., *J. Membrane Sci.*, 1.998; Müslehiddinoglu y col., 1.998). Su caracterización ácido-base y de formación de complejos no está tan desarrollada como en el caso del PAA, aunque nuestro grupo de investigación ha realizado en los últimos años un estudio bastante exhaustivo de la PEI (Cañizares y col., 2.002; Pérez, 2.004; Cañizares y col., *J. Chem. Eng. Data*, 2.005).

La PEI es una poliamina caracterizada por tener grupos amino primarios, secundarios y terciarios en una proporción aproximada de 1:2:1. De acuerdo con el monómero de partida y/o el uso de co-monómeros es posible encontrar PEI en 2 formas: LPEI (lineal, número CAS 26913-06-4) y BPEI (ramificada, que puede ser de alto peso molecular y CAS 9002-98-6, o de bajo peso molecular y CAS 25987-06-08).

Al igual que el PAA, su uso está aprobado por la FDA (United States Food and Drug Administration, 2.003) para aplicaciones que impliquen contacto indirecto con alimentos. En la Unión Europea el uso de sus disoluciones está permitido en la inmovilización de enzimas, en el embalaje de alimentos, sobre poliolefinas y celofán en alimentación, en papel en contacto con preparados acuosos o grasos, en papel en contacto con comida seca, etc.

La formación de complejos con PEI y PAA se ha aplicado a la separación de metales pesados de aguas residuales industriales y aguas naturales. Se ha demostrado que puede ser bastante efectiva incluso para la concentración selectiva de microcomponentes

de aguas de mar, donde la concentración de metales alcalinos y alcalino-térreos sea de varios órdenes de magnitud superior a la concentración de los iones metálicos de transición que constituyan el efluente a tratar (Kobayashi y col., 1.987; Volchek y col., 1.993; Juang y Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1.996; Tomida y col., 2.001).

A modo de ejemplo, en las figuras 2.14 y 2.15 aparecen las estructuras idealizadas de los complejos Me-PEI y Me-PAA (Geckeler y Volchek, 1.996).

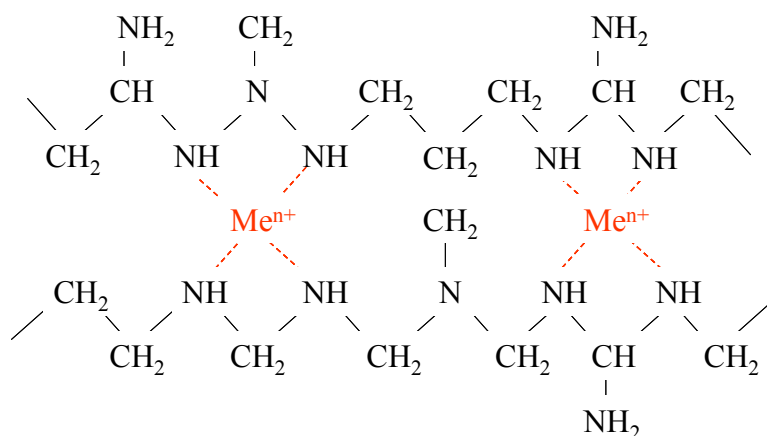


Figura 2.14. Estructura idealizada del complejo Me-PEI.

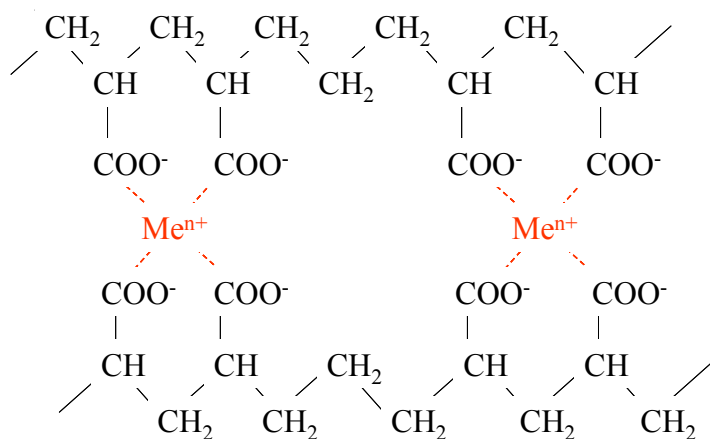


Figura 2.15. Estructura idealizada del complejo Me-PAA.

Regeneración del polímero

Para que el proceso *PSU* sea factible económicamente el polímero debe poder ser regenerado para separarlo del componente objetivo con el que forma complejo y

reutilizarlo (Geckeler y Volchek, 1.996). Se conocen tres métodos principales para la regeneración del agente polimérico:

- *Regeneración química*, mediante ruptura del enlace microsoluto-polímero por cambio del pH de la corriente rechazo (protólisis). Esta corriente tratada se pasa de nuevo por la membrana, donde queda retenido el polímero, atravesándola el microsoluto libre contenido en el permeado. Tras este tratamiento, el polímero mantiene sus propiedades incluso hasta después de catorce ciclos de enlace-ultrafiltración-regeneración (Volchek y col., 1.993).
- *Regeneración electroquímica* mediante electrólisis del rechazo, provocándose la deposición del ion metálico en un electrodo, mientras que el agente polimérico permanece en disolución (Volchek y col., 1.993, Barrón-Zambrano y col., 2.004).
- *Regeneración térmica* si el enlace polímero-microsoluto puede romperse calentando la corriente rechazo. Sólo es posible en muy pocos casos y por ello aún no ha encontrado una aplicación práctica (Geckeler y Volchek, 1.996).

Solubilidad de los polímeros solubles en agua

La solubilidad de estos polímeros vendrá dada por la presencia de suficientes grupos funcionales hidrofílicos en la cadena principal o en las ramas del polímero. Algunos de los grupos funcionales que poseen suficiente polaridad, carga y posibilidad de formación de puentes de hidrógeno para su hidratación son el grupo carboxilo (-COOH), carboxilato (-COO⁻), hidroxilo (-OH), amino (-NH₂), etc. La presencia de estos grupos no sólo dota al polímero de solubilidad, sino que aporta otras muchas propiedades útiles, como la posibilidad de formar enlaces quelantes o la de reaccionar para formar otros grupos funcionales derivados.

Peso molecular

El peso molecular de estos agentes poliméricos debe ser lo suficientemente elevado para asegurar una separación eficiente del microsoluto que no es de interés y un completo

rechazo de acuerdo al límite de exclusión molecular de la membrana. Sin embargo, si el peso molecular es demasiado alto, dará como resultado una alta viscosidad de la disolución, pues las macromoléculas reducen su tamaño en disoluciones poliméricas concentradas. Si se une esta reducción de tamaño con el fenómeno de polarización por concentración, se incrementará la permeación de polímero a través de la membrana. Esto reducirá el flujo de permeado e incrementará el coste del proceso. Se suelen emplear polímeros con un peso molecular que va desde 25.000-250.000 Da cuando se usan membranas con un *cut-off* de 10.000-15.000 Da (Müslühiddinoglu y col., *J. Membrane Sci.*, 1.998; Tomida y col., 2.001).

Estos polímeros, debido a la naturaleza polidispersa de los productos de las reacciones de polimerización, contendrán fracciones de bajo peso molecular, lo cual puede provocar pérdidas en la corriente permeado, no sólo de polímero, sino también de los iones metálicos unidos a él. Para evitar posibles fugas de polímero se recomienda una ultrafiltración previa (diafiltración) como primer paso de purificación. De esta forma, se eliminan las fracciones de bajo peso molecular y el polímero purificado puede ser usado en el proceso de unión al metal (Strathmann, 1.980).

Estabilidad de los polímeros

Si los polímeros solubles no son estables puede darse su degradación por hidrólisis o de forma mecánica en las bombas. Por ello, en estos casos se prefiere usar bombas de desplazamiento positivo a bombas centrífugas. En ocasiones se utilizan las centrífugas y las de engranajes por su buen comportamiento con fluidos viscosos y por la facilidad que tienen de aportar un caudal controlado y estable.

Condiciones más favorables para la formación del complejo con ligandos homólogos

- *Grado de unión.* Cuanto mayor sea la capacidad de un polímero por un metal, tanto mayor será la retención de dicho metal por la membrana. Teóricamente, sería necesario mantener la concentración de polímero tan alta como fuera posible pero, en la práctica, se provocaría el deterioro tanto del rechazo del metal como del flujo de permeado. Esto

se debe principalmente al incremento de la viscosidad de la disolución y también al fenómeno de polarización por concentración. De aquí se deduce que la concentración de polímero debe ser un compromiso entre el grado de unión al metal necesario y el flujo requerido.

- *pH*. Tanto los protones como los hidroxilos pueden competir con el microsolutivo objetivo para unirse al polímero. Así, la presencia de protones influye en el equilibrio de los procesos de intercambio iónico y también en el equilibrio de formación de complejos. En el caso de unión de iones metálicos a polímeros básicos como la PEI, se observa que, a bajos pH, los grupos amino electrodonadores se protonan, cargándose positivamente, y quedan incapacitados para formar complejos con los cationes. Por el contrario, si el componente objetivo presente en la disolución está en forma aniónica, la presencia de aniones hidroxilos puede competir con él y afectar a la unión. En ambos casos, si varios iones metálicos forman complejos macromoleculares de constantes de estabilidad distintas con el mismo polímero, su separación puede conseguirse variando el pH. De ahí la importancia de realizar un estudio analítico detallado de las constantes de disociación de los polímeros y de las constantes de formación de los complejos.
- *Composición de la disolución*. La presencia de partículas suspendidas puede provocar la precipitación de muchos polímeros que poseen propiedades floculantes. Este fenómeno también puede favorecerse cuando la fuerza iónica de la disolución es demasiado elevada, pues se reduce la solubilidad del polímero. Esto puede reducir el número de posibles aplicaciones de esta técnica, pues tanto las aguas naturales como las residuales poseen niveles altos de sólidos disueltos y en suspensión. Este problema se puede evitar realizando una filtración previa de la disolución a tratar.

2.3.2. Aspectos prácticos en la UF mejorada con polímeros

Por lo general, las características de la separación por la membrana en esta técnica serán similares a las de un proceso normal de ultrafiltración. Sin embargo, existen algunos

aspectos específicos en la separación por membranas de polímeros solubles en agua que afectarán a la eficiencia de la separación (Geckeler y Volchek, 1.996).

a) Deformación de las macromoléculas

Para la determinación del límite nominal de exclusión molecular o *cut-off* (*MWCO*) se usan proteínas esféricas con una estructura rígida (por ejemplo, el dextrano o el polietilenglicol), mientras que los polímeros hidrofílicos sintéticos usados en la *PSU* poseen una estructura bastante flexible (Wijmans y col., 1.985; Van Oers y col., 1.992; Bhattacharjee y col., 1.996). En ciertas condiciones hidrodinámicas, la forma de estas moléculas puede cambiar de una esfera a un elipsoide, o incluso a un cilindro de pequeño diámetro, de modo que pueden atravesar una membrana, aunque su masa real sea mayor que el límite de exclusión molecular de ésta. Por tanto, este *cut-off* nominal de la membrana debe ser usado con cautela, siendo necesario determinar experimentalmente los rechazos reales de los agentes poliméricos y de sus complejos con el ion metálico de interés en cada caso.

b) Adsorción del polímero

Los polímeros solubles en agua, por poseer zonas polares y apolares, tienden a adsorberse sobre superficies tanto hidrofílicas como hidrofóbicas, formándose una capa tanto en la superficie como dentro de los poros de la membrana. Esto origina un aumento en las características de retención de la membrana y una caída del flujo de permeado. El efecto de la adsorción puede ser tan intenso que una membrana de microfiltración puede transformarse en una membrana de ultrafiltración. Estas membranas transformadas tienen la ventaja de presentar una elevada retención típica de ultrafiltración y, al mismo tiempo, un elevado flujo de permeado típico de microfiltración (Zeman y Zydney, 1.996). Generalmente, es preferible sacrificar un elevado flujo de permeado y así obtener una retención satisfactoria del compuesto objetivo.

c) Aspectos hidrodinámicos

En todos los procesos de membrana se recomienda mantener una velocidad del flujo tangencial a la membrana lo suficientemente elevada, lo que disminuirá el fenómeno de polarización por concentración y, en consecuencia, la acumulación de soluto en las proximidades de la membrana. En ultrafiltración se recomienda tener una velocidad de flujo superior a 2-3 m/s, lo que aconseja utilizar bombas centrífugas o de engranajes (Wijmans y col., 1.985; Tomida y col., 1.994; Tomida y col., 1.998). Como ya se ha dicho, en las condiciones mecánicas de estas bombas pueden romperse las cadenas macromoleculares, disminuyendo así el peso molecular del polímero y su retención.

La fuerza impulsora de este proceso de separación es la diferencia de presiones entre la cara del alimento y la cara del permeado de la membrana. En ultrafiltración la diferencia suele ser de 1-10 bares. Cuando se ultrafiltra disoluciones de polímeros con macromoléculas flexibles, un flujo demasiado alto puede provocar la deformación de las cadenas poliméricas, lo que favorece que algunas macromoléculas pasen a través de los poros. La presión de operación aceptable se debe determinar experimentalmente como un compromiso entre la velocidad del proceso y la retención del compuesto objetivo.

2.4. PROBLEMÁTICA DE LOS METALES PESADOS EN EFLUENTES INDUSTRIALES

2.4.1. Industrias generadoras de efluentes con metales pesados

Existe una gran cantidad de industrias que basan su proceso productivo en la utilización de corrientes más o menos concentradas en iones metálicos, y que además producen corrientes residuales en las que se encuentran presentes estos iones metálicos.

A continuación, se hace un resumen de las industrias más representativas que generan corrientes que contienen los iones metálicos objeto de estudio en este trabajo: cobre, níquel, cadmio y plomo (fuente: Befesa).

a) Cobre

Las principales aplicaciones del cobre se derivan de su elevada conductividad en estado puro (en la industria eléctrica) y de su inercia química (en canalizaciones). En la primera columna de la tabla 2.4 se muestra la composición de una corriente residual correspondiente a un baño de lavado de piezas utilizado en la construcción y reparación de transformadores eléctricos.

Tabla 2.4. Composición de corrientes reales de industrias que utilizan cobre.

Origen	Baño de lavado de industria electrónica	Baño ácido de acabado de metales
Descripción física	Líquido de color negro y olor característico	Líquido verde inodoro
Parámetro analizados		
pH	10,1	0,76
Densidad (kg/m ³)	1.202	1.103
Solubilidad	Soluble en agua	Soluble en agua
Viscosidad (cP)	< 10	< 10
Humedad (%)	61,99	88,73
Cenizas (%) (sobre muestra total)	19,21	17,38
Punto de inflamación (°C)	> 57	N. D. (> 45)
DQO (mg O ₂ /l)	> 200.000	16.900
Cloro total (%)	0,1	-
Flúor (%)	0,09	-
Azufre (%)	0,6	-
Cianuros (ppm)	< 0,1	-
Metales pesados (ppm)	Cu: 133 ; Mn, Cd < 3 Cr, Zn < 5; Co, Ni < 13 Pb < 25	Cu: 7.050 ; Mn: 98; Cd<3 Cr: 17; Zn: 3.655; Co<13, Ni: 89 Pb<25

Uno de los tratamientos de superficies más utilizado es el *cobreado electrolítico*, que permite la protección del hierro y el acero contra la corrosión, así como la constitución de una capa intermedia en ciertos tratamientos electrolíticos (niquelado, cromado). Se emplean dos tipos de baños con ánodos solubles de cobre: el *baño ácido* (sulfato de cobre

y ácido sulfúrico) y el *baño alcalino* (cianuro alcalino, cianuro de cobre y carbonato alcalino o sosa cáustica). Con el primero de los baños puede hacerse un *cobreado químico*, realizándose simplemente una inmersión de la pieza a tratar en dicho baño. En la segunda columna de la tabla 2.4 se muestra la composición de un baño ácido utilizado en un proceso de acabado de metales.

b) Níquel

El níquel se utiliza en estado puro en forma de depósito electrolítico en el revestimiento contra la corrosión de piezas de acero o como placas en las baterías de níquel-cadmio. También se usa de manera amplia en electrónica y en catálisis de compuestos orgánicos. El *niquelado electrolítico* se aplica a todo tipo de piezas de hierro, acero y aleaciones cuprosas para conseguir una capa de níquel de suficiente espesor (de 8 a 15 μm). Consiste en introducir dichas piezas en un baño de sulfato de níquel, cloruro amónico y ácido bórico, manteniendo dicho baño a 50 °C y con una densidad de corriente inferior a 5 A/dm². Si es necesario un espesor menor puede utilizarse el *niquelado químico* mediante una simple inmersión de las piezas en un baño de diversas sales de níquel. En la tabla 2.5 aparece la composición de un baño de niquelado típico utilizado en una industria de tratamiento superficial de metales, así como la de otro baño ácido usado en el decapado de metales en la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos.

Tabla 2.5. Composición de corrientes reales de industrias que utilizan níquel y cadmio.

Origen	Baño de niquelado de tratamiento de superficies	Baño ácido de decapado de metales
Descripción física	Líquido verde de olor característico	Líquido con sólidos en suspensión de color verde y olor característico
Parámetro analizados		
pH	5,3	< 1
Solubilidad	Soluble en agua	Soluble en agua
Viscosidad (cP)	< 10	-
Humedad (%)	76,35	85,08
Punto de inflamación (°C)	> 57	-
Metales pesados (ppm)	Cu, Cr <5; Mn, Cd < 3 Zn: 52; Co <13 ; Ni : 3.075 Pb <25	Cu <5; Mn: 16; Cd:5 Cr: 32; Zn: 627; Co <13, Ni: 3.537 Pb <25

c) Cadmio

El cadmio, aplicado en forma de capa electrolítica fina, protege al acero frente a la corrosión y la humedad; constituye además las placas negativas de los acumuladores de níquel-cadmio. Aleado con plomo, estaño, cinc y antimonio forma aleaciones eutécticas (de bajo punto de fusión) utilizadas para soldadura. Un ejemplo típico de efluente con cadmio generado en la industria de la fabricación de componentes eléctricos se mostraba ya en la tabla 2.5 (columna derecha) asociado con níquel.

d) Plomo

La fabricación de acumuladores representa la principal utilización del plomo, ya sea en forma metálica o en forma de materia activa (mezcla de óxidos de plomo y de aditivos). Mientras que ha perdido mercado entre los fabricantes de tuberías y en la producción de aditivos para hidrocarburos, ha mantenido otras aplicaciones, como las derivadas de la protección contra la corrosión y las radiaciones en forma de planchas, en la industria del vidrio, en electrónica, en la fabricación de pigmentos, etc.

En la tabla 2.6 se muestran las composiciones de dos efluentes reales con plomo, uno de ellos correspondiente a un baño de pasivado utilizado en la fabricación y construcción de maquinaria industrial (a la izquierda) y otro de aguas de cataforesis, utilizada en la fabricación de pinturas para automóviles.

2.4.2. Consecuencias de la presencia de metales pesados en el agua

a) Cobre

El cobre divalente forma complejos solubles en agua con cloruros, aminas, sulfocianuros, bromuros, yoduros, nitratos, oxalatos y pirofosfatos, mientras que con los ferrocianuros, sulfuros y carbonatos estos complejos son insolubles.

Tabla 2.6. Composición de corrientes reales de industrias que utilizan plomo.

Origen	Baño de pasivado (fabricación de maquinaria industrial)	Aguas de cataforesis (fabricación de pinturas)
Descripción física	Líquido incoloro e inodoro	Líquido gris de olor característico
Parámetro analizados		
pH	5,49	8,7
Densidad (kg/m ³)	998	1.006
Solubilidad	Soluble en agua	Soluble en agua
Viscosidad (cP)	< 10	10
Humedad (%)	91,40	98,74
Cenizas (%) (sobre muestra total)	0,03	0,07
Sólidos en suspensión (%)	0,01	0,03
Punto de inflamación (°C)	62	60
DQO (mg O ₂ /l)	1.210	88.150
Cloro total (%)	0,23	-
Flúor (%)	< 0,01	-
Azufre (%)	0,003	-
Cianuros (ppm)	< 0,1	-
Metales pesados (ppm)	Cu, Cr < 5; Mn, Cd<3 Zn: 65, Ni,Co < 13 Pb < 25	Cu, Cr < 5; Mn, Cd<3 Zn: 5, Ni < 13 Pb: 45

Algunos compuestos de cobre, tales como el sulfato, son utilizados en el tratamiento de aguas para la eliminación de algas y otros microorganismos (como la *E. Coli*). La acción microbiocida del metal se produce por obstrucción de las paredes celulares de los microorganismos, siendo éstos incapaces de capturar el oxígeno vital para su metabolismo. La presencia de una concentración moderada de cobre en el agua tiene un efecto negativo sobre determinadas especies de pescados (p. ej. la trucha). Aunque este metal se utiliza en sistemas de distribución de aguas por su relativa inercia química, en aguas muy oxigenadas, ácidas o frías, se puede producir corrosión, incrementándose algo la concentración de cobre en el agua de consumo.

Es un elemento esencial traza en el ser humano involucrado junto al cobalto y al hierro en la producción de hemoglobina y eritrocitos, y por lo tanto, en la formación del sistema óseo y del sistema nervioso. Los efectos sobre la salud humana del cobre se derivan de su moderado poder alergénico en personas que sufran de hipersensibilidad al mismo, causándoles irritación en nariz, boca y ojos, dolores de cabeza, de estómago, mareos, vómitos y diarrea. El consumo continuo de agua con niveles elevados de cobre puede originar daños en el hígado y el riñón, aunque aún no se ha determinado si este elemento es cancerígeno.

b) Níquel

Las sales de níquel son bastante solubles en agua. Además, este metal forma varios complejos de diferentes estabilidades: desde los sulfurados y clorurados (muy estables), hasta los aminados (débilmente estables).

Desde el punto de vista fisiológico, el níquel no es muy tóxico, si bien algunas de sus sales pueden tener potencialmente efectos carcinogénicos y mutagénicos, por la reacción producida entre el metal y el ADN celular. La ingestión de importantes cantidades de níquel puede provocar en el organismo problemas renales, pudiendo dar lugar también a alergias cutáneas por contacto.

c) Cadmio

El cadmio forma muchos complejos con aniones, como haluros, nitrato, sulfato, tiosulfato, amonio y cianuro, pero habitualmente no son estables. Muchas de las sales de este mineral son bastante solubles en agua, como los carbonatos, los cianuros, los fosfatos y los sulfuros. El comportamiento físico-químico de este metal en el agua depende del pH del medio, del contenido de bicarbonatos de magnesio y calcio, y de la presencia de ligandos orgánicos e inorgánicos y de metales fácilmente intercambiables por el cadmio. La solubilidad del elemento se incrementa a medida que el medio se hace más ácido. La presencia de compuestos húmicos en el agua reduce la concentraciones de iones metálicos debido a la estabilidad de los complejos formados entre ellos (Lagier y col., 2.000).

El cadmio es un metal que experimenta fenómenos de bioacumulación en el organismo. Es fácilmente adsorbido por las raíces de los vegetales (especialmente arroz y trigo), si éstos son regados con aguas contaminadas, ingresando posteriormente en el ser humano mediante la ingestión de alimentos contaminados o directamente mediante el consumo de agua rica en cadmio. El destino final de este metal es el hígado, los riñones y el sistema óseo (donde se intercambia con el calcio) y debido a la bajísima tasa de eliminación del metal, su concentración en el cuerpo es creciente. Los efectos toxicológicos dependen de la cantidad ingerida, pudiendo variar desde simples dolores de estómago hasta daños mucho más graves en los pulmones. Las exposiciones prolongadas al cadmio causan la *enfermedad de Itai-Itai*, caracterizada por alteraciones renales y en el sistema óseo. Se detectó por primera vez en esta localidad japonesa, donde los lugareños se alimentaban de pescado proveniente de una zona a la que llegaban vertidos industriales procedentes de una mina de cinc.

d) Plomo

El plomo divalente forma complejos de cierta estabilidad con nitratos, cloruros y cianuros, y menos estables con ácidos como el acético, los orgánicos hidroxilados y el tiosulfúrico.

El plomo se ha usado históricamente en la fabricación de tuberías de conducción de agua potable, pero se ha observado un incremento de su solubilidad en aguas de carácter ácido y baja salinidad. Por este motivo se ha sustituido por hierro, aceros, cobre y otros materiales sintéticos (polietileno y PVC).

En el ser humano, el plomo provoca *cáncer* y *saturnismo*, enfermedad caracterizada por la acumulación del metal en los huesos, nervios, sistema renal e hígado. El saturnismo causa anemia, parálisis, dolores de cabeza y alteraciones enzimáticas y en los tejidos adiposos. El plomo se acumula en el cuerpo siendo lentamente excretado. Puede atravesar la barrera placentaria desde la madre al feto, reaccionando con aminoácidos sulfurados y acarreando dificultades en el intercambio celular de oxígeno. Se han probado las relaciones entre casos de retraso mental en niños y elevados niveles de plomo en su sangre.

2.4.3. Tratamientos convencionales de este tipo de efluentes

La depuración de las aguas residuales industriales que contienen metales suele realizarse mediante varios procesos fisicoquímicos con adición de reactivos químicos (Metcalf y Eddy, 1.984):

a) Precipitación

Las reacciones de precipitación se basan en la producción de compuestos poco solubles mediante la reacción entre los reactivos químicos añadidos al agua y las sustancias a eliminar. En el caso de los iones metálicos es necesario conocer la reactividad química entre estos iones y determinadas especies (hidróxidos, carbonatos, sulfatos, fluoruros, fosfatos), y el predominio de cada una de las especies formadas para un determinado valor de pH. Además, es importante la cinética del proceso, la solubilidad límite del sólido formado y la posible formación excesiva de fangos.

En el caso de los iones estudiados, es conocida su facilidad de formar hidróxidos de diferente solubilidad para valores de pH ligeramente ácidos o neutros. La elevada solubilidad de algunas de las especies formadas provoca una baja eliminación del metal de interés. Esto obliga a un postratamiento para ajustar la concentración de metal pesado en la corriente efluente a la normativa medioambiental de vertido. Una alternativa puede ser la precipitación de los metales con sulfuros de baja solubilidad, pero se introduce la presencia de sulfuro residual en la corriente tratada (Flett y Pearson, 1.975; Charerntanyarak, 1.999).

b) Coagulación-floculación

Los procesos de coagulación-floculación tienen como misión hacer posible la decantación de sustancias coloidales y suspendidas presentes en el agua. Para ello se desestabilizan primero los coloides mediante la adición de reactivos químicos denominados *coagulantes* (sulfato de alúmina, cloruro o sulfato de hierro, polímeros inorgánicos de aluminio y/o hierro y sales mixtas de aluminio e hierro), formándose *flóculos* capaces de decantar en poco tiempo. Los coloides son macropartículas cargadas

negativamente capaces de reaccionar con los productos de hidrólisis del coagulante (cargados positivamente).

A continuación, se añaden *floculantes* (polímeros orgánicos de alto peso molecular -poliacrilamidas-) cuya misión es incrementar la masa de los flóculos y facilitar su decantación. El modo de acción de los flocculantes es puramente físico mediante la generación de “puentes de Van der Waals”.

c) Intercambio iónico

Un intercambiador iónico es una sustancia sólida (tierras naturales, compuestos poliméricos sintéticos -resinas de intercambio iónico-) muy poco soluble en agua, dotada de grupos funcionales ácidos o básicos en su estructura, capaces de intercambiar iones del mismo signo que el ion de interés existente en el agua. De este modo, el contenido iónico tanto del intercambiador como del agua no se modifica pero sí su contenido cualitativo. Una resina cargada negativamente es capaz de intercambiar aniones con la disolución, mientras que una resina cargada positivamente puede intercambiar cationes (Biesuz y col., 1.998; Bilba y col., 1.999; Zhao y SenGupta, 2.000).

El proceso de intercambio se detiene cuando se alcanza un equilibrio entre la concentración del ion de interés en la disolución a tratar y la concentración en la resina de intercambio. A partir de este punto de saturación la concentración del ion en el efluente aumenta drásticamente. Si el proceso es suficientemente reversible, después de que la resina retira el ion del agua y se satura de aquél, puede de nuevo regenerarse invirtiendo el proceso, en general mediante tratamiento con ácidos o bases débiles. La saturación o equilibrio entre la resina y la disolución es función de la mayor o menor afinidad del ion por la resina. Normalmente, una mayor carga eléctrica en el ion supone una mayor capacidad de ser retenido por la resina.

Los inconvenientes de estos procesos convencionales de eliminación de metales pesados son la generación de importantes volúmenes de lodos o de disoluciones de regeneración contaminados con metales pesados, el consumo de reactivos químicos, los elevados tiempos de contacto debido a que se basan en reacciones heterogéneas, etc.

Se pueden comparar estos inconvenientes con algunas de las ventajas que presentan los procesos de membrana: sirven para recuperar productos valiosos, no es necesario añadir productos químicos, tienen bajo costes energéticos y su cambio de escala es sencillo.

2.4.4. Normativa acerca del vertido de efluentes con metales pesados: **La Ley de Aguas**

El texto refundido de *La Ley de Aguas* aparece en el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio de 2.001, que modifica a la Ley de Aguas de 1.985. La Ley se ocupa de la regulación del dominio público hidráulico, del uso del agua y del ejercicio de las competencias atribuidas al Estado en las materias relacionadas con dicho dominio. El dominio público hidráulico está integrado por las aguas continentales (superficiales y subterráneas), cauces continuos o discontinuos de aguas, lechos de lagos, lagunas y embalses y acuíferos subterráneos, además del agua procedente de la desalación de aguas de mar.

Se establece la creación del *Consejo Nacional del Agua* como órgano consultivo superior en la materia, y se mantiene la *Cuenca Hidrográfica* como entidad óptima de gestión y organización del agua en las diferentes zonas geográficas de nuestro país. Además, se regulan los objetivos generales para la elaboración de los diferentes *Planes Hidrológicos*, se declara la *titularidad pública* del agua de nuestro territorio y se establece la política de *concesiones* para usos privados específicos.

En relación a la protección del dominio público hidráulico, la ley consagra la consecución y mantenimiento de los adecuados niveles de calidad de las aguas, establece la necesidad de impedir la acumulación de residuos tóxicos que puedan contaminar las aguas, así como cualquier acción que conduzca a la degradación del recurso agua. Se prohíbe expresamente efectuar vertidos directos o indirectos que contaminen las aguas, acumular residuos que constituyan peligro de contaminación, o realizar acciones sobre el medio físico que den lugar a contaminación del medio hídrico.

De acuerdo con lo anterior, los vertidos a cauces públicos con independencia de su grado de depuración, requerirán de la correspondiente *autorización administrativa*. Ésta se extiende también a vertidos al subsuelo, sobre el terreno, balsas o excavaciones, mediante evacuación, inyección o depósito del residuo concreto. Estas autorizaciones de vertido tienen una validez de cinco años. La Administración puede ordenar la suspensión de actividades que originen vertidos no autorizados, sin perjuicio de las responsabilidades civiles, penales o administrativas en que pueda incurrir el causante de los vertidos.

Se mantiene la figura del *canon de vertido* (creada en la Ley de Aguas de 1.985), destinado a la protección y mejora del medio receptor de cada cuenca hidrográfica, aplicando el principio de *quien contamina, paga*. Según el *Real Decreto 606/03, de 23 de mayo de 2.003*, que modifica al *Real Decreto 849/86 de 11 de abril de 1.986*, donde se reforma el *Reglamento del Dominio Público Hidráulico*, el precio básico por metro cúbico de agua residual industrial se fija en 0,03005 €, que será periódicamente revisado. Este precio básico se multiplica por un coeficiente de mayoración o de minoración, que en ningún caso deberá ser superior a 4. Este coeficiente de mayoración o de minoración es el resultado de multiplicar tres coeficientes: uno relacionado con las características del vertido, otro con el grado de tratamiento del mismo y otro con la calidad ambiental del medio receptor.

En el caso de aguas residuales industriales se utiliza un coeficiente de 1 si corresponden a un vertido de clase 1 (servicios, industria alimentaria, maderera, etc.), un coeficiente de 1,09 si corresponden a un vertido de clase 2 (industria química, minería, textil, papel, etc.), un valor de 1,18 si corresponden a un vertido de clase 3 (curtidos, tratamiento de superficies y zootecnia) y un valor de 1,28 si cualquiera de los vertidos anteriores posee sustancias peligrosas. Si los vertidos están adecuadamente tratados el factor debido a esta característica es de 0,5, mientras que si no lo están es 2,5. En lo referente al medio receptor, el factor puede valer 1; 1,12 ó 1,25 dependiendo de si las zonas de vertido son de categoría I (aguas potables, de baño, de piscifactoría, etc.), II (cría de ciprínidos, moluscos, zonas públicas recreativas, etc.) ó III (el resto). Además, las acciones que provoquen daños a los bienes del dominio público hidráulico o el incumplimiento de las condiciones de vertido a cauces públicos podrán ser sancionadas

como *infracciones administrativas*, con multas de hasta 601.012 € en función del carácter de la infracción.

Además, se aprueban dos relaciones de sustancias contaminantes, que se recogen en las tablas 2.7 y 2.8. Los compuestos de la Relación I son aquellos cuyo vertido hay que reducir, mientras que los de la Relación II podrán evacuarse con las condiciones que la Administración estime oportunas.

Tabla 2.7. Relación I de sustancias contaminantes de los vertidos a cauces públicos.

Relación I
1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en medio acuático.
2. Compuestos organofosfóricos.
3. Compuestos organoestánicos.
4. Sustancias en las que está demostrado su poder cancerígeno en el medio acuático o por medio de él.
5. Mercurio y compuestos de mercurio.
6. Cadmio y compuestos de cadmio.
7. Aceites minerales persistentes e hidrocarburos de origen petrolífero persistentes.
8. Sustancias sintéticas persistentes que puedan flotar, permanecer en suspensión o hundirse causando con ello perjuicio a cualquier utilización de las aguas.

Los valores límite de emisión para las sustancias de la Relación I son los establecidos por las regulaciones específicas, en caso de existirlas (para el cadmio la *Directiva 83/513/CEE sobre vertidos de cadmio*, DOCE L 291 de 28 de octubre de 1.983).

Para el resto de las sustancias de la Relación I y para la totalidad de las aparecidas en la Relación II, estos valores límites serán los contenidos en el Real Decreto 995/00, de 2 de junio, donde se fijan los objetivos de calidad de aguas para una serie de sustancias preferentes.

Tabla 2.8. Relación II de sustancias contaminantes de los vertidos a cauces públicos.

Relación II
<ol style="list-style-type: none"> 1. Sustancias que forman parte de las categorías y grupos de sustancias enumeradas en la relación I para las que no se hayan fijado límites según el artículo 256 de este Reglamento. 2. Sustancias o tipos de sustancias comprendidos en el siguiente apartado y que, aún teniendo efectos perjudiciales, puedan quedar limitados a zonas concretas según las características de las aguas receptoras y su localización. 3.a) Los metaloides y metales siguientes y sus compuestos: cinc, cobre, níquel, cromo, plomo, selenio, arsénico, antimonio, molibdeno, titanio, estaño, bario, berilio, boro, uranio, vanadio, cobalto, talio, telurio y plata. b) Biocidas y derivados no incluidos en la relación I. c) Sustancias que tengan efectos perjudiciales para el sabor y/o olor de productos de consumo humano derivados del medio acuático, así como los compuestos susceptibles de originarlos en las aguas. d) Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes y sustancias que pueden originarlos en las aguas, excluidos los biológicamente inofensivos o que dentro del agua se transforman rápidamente en sustancias inofensivas. e) Compuestos inorgánicos de fósforo y fósforo elemental. f) Aceites minerales no persistentes o hidrocarburos de origen petrolífero no persistente. g) Cianuros, fluoruros. h) Sustancias que influyen desfavorablemente en el balance de oxígeno, especialmente las siguientes: amoníaco y nitritos.

2.5. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmadi, S.; Batchelor, B.; Koseoglu S. S., *The diafiltration method for the study of the binding of macromolecules to heavy metals*, J. Membrane Sci. 89 (3) (1.994) 257-265.
- Álvarez, S.; Riera, F.A.; Álvarez, R.; Coca, J., *Concentration of apple juice by reverse osmosis at laboratory and pilot-plant scales*, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (24) (2.002) 6.156-6.164.
- Baker, R. W., *Future directions of membrane gas separation technology*, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (6) (2.002) 1.393-1.411.

- Barrón-Zambrano, J.; Laborie, S.; Viers, P.; Durand, G., *Mercury removal from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration*, Desalination 144 (2.002) 201-206.
- Barrón-Zambrano, J.; Laborie, S.; Viers, P.; Rakib, M.; Durand, G., *Mercury removal and recovery from aqueous solutions by coupled complexation-ultrafiltration and electrolysis*, J. Membrane Sci. 229 (2.004) 179-186.
- Baticle, P.; Kiefer, C.; Lakhchaf, N.; Leclerc, O.; Persin, M.; Sarrazin, J., *Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltration-electrolysis*, Sep. Purif. Technol. 18 (2.000) 195-207.
- Bechhold, H., *Kolloidstudien mit der Filtrationsmethode*, Z. Phys. Chem. Sto. Verw. 60 (1.907) 257.
- Bhattacharjee, S.; Sharma, A.; Bhattacharya, P.K., *A unified model for flux prediction during batch cell ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 111 (1.996) 243-258.
- Biesuz, R.; Pesavento, M.; Gonzalo, A.; Valiente, M., *Sorption of proton and heavy metal ions on a macroporous chelating resin with an iminodiacetate active group as a function of temperature*, Talanta 47 (1.998) 127-136.
- Bilba, D.; Bilba, N.; Albu, M., *Kinetics of Cd ion sorption on ion exchange and chelating resins*, Solvent Extraction and Ion Exchange 17(6) (1.999) 1.557-1.569.
- Bodzek, M.; Korus, I.; Loska, K., *Application of the hybrid complexation-ultrafiltration process for the removal of metal ions from galvanic wastewater*, Desalination 121 (1.999) 117-121.
- Bodzek, M.; Waniek, A.; Konieczny, K., *Pressure driven membrane techniques in the treatment of water containing THMs*, Desalination 147 (1-3) (2.002) 101-107.
- Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Recovery of heavy metals by means of ultrafiltration with water-soluble polymers: calculation of design parameters*, Desalination 144 (2.002) 279-285.
- Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Sánchez, J. A., *Characterization of structure, acid-base behaviour and complex formation of a highly branched polyethyleneimine*, J. Chem. Eng. Data (2.005) Enviado.
- Charerntanyarak, L., *Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation*, Wat. Sci. Technol. 39 (10-11) (1.999) 135-138.

- Chaufer, B.; Deretani, A., *Removal of metal ions by complexation-ultrafiltration using water-soluble macromolecules: perspective of application to wastewater treatment*, Nuclear and Chemical Waste Management 8 (1.988) 175-187.
- Davis, J.C., *Process for selective dialysis using polymeric affinity adsorbents and size selective membranes*, U.S. Patent 4,963,264 (1.990).
- Flett, D.S.; Pearson, D. *Recovery of the metal values from effluents*, Chem. & Ind. (2 agosto 1.975) 639-645.
- Geckeler, K. E.; Lange, G.; Eberhardt, H.; Bayer, E., *Preparation and Application of Water-Soluble Polymer-Metal Complexes*, Pure Appl. Chem. 52 (1.980) 1.883-1.905.
- Geckeler, K. E.; Bayer, E.; Spivakov, B. Ya.; Shkinev, V. M.; Vorob'Eva, G. A., *Liquid-Phase Polymer-Based retention, a new method for separation and preconcentration of elements*, Anal. Chim. Acta 189 (1.986) 285-292.
- Geckeler, K. E.; Volchek, K., *Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers*, Environ. Sci. Technol. 30 (1.996) 725-734.
- Goldsmith, R. L., *Macromolecular ultrafiltration with microporous membranes*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 10 (1) (1.971) 113-120.
- Grinstead, R. R., *Process and composition for removal of metal ions from aqueous solutions*, U.S. Patent 4,741,831 (1.988).
- Hung, M.Y.; Chen, S.H.; Liou, R.M.; Hsu, C.S.; Lai, J.Y., *Pervaporation separation of Water/Ethanol mixture by a sodium sulfonate polysulfone membrane*, J. Appl. Polym. Sci. 90 (12) (2.003) 3.374-3.383.
- James, D. K.; Campbell, D. E.; Nguyen, T., *Process for treating waste water containing copper*, U.S. Patent 6,203,705 (2.001).
- Jones, A., *Investigation into the viability of selective metal recovery from waste streams containing low concentrations of metal ions*, Progress Report, Feb. 2.002.
- Juang, R. S.; Chen, M. N., *Measurement of binding constants of PEI with metal ions and metal chelates in aqueous media by ultrafiltration*. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1.996) 1.935-1.943.
- Juang, R. S.; Chiou, C. H., *Feasibility of the use of polymer-assisted membrane filtration for brackish water softening*, J. Membrane Sci. 187 (2.001) 119-127.

- Juang, R. S.; Shiau, R. C., *Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration*, J. Membrane Sci. 165 (2.000) 159-167.
- Kobayashi, S.; Hiroishi, K.; Tokunoh, M.; Saegusa, T., *Chelating properties of linear and branched poly(ethylenimines)*, Macromolecules 20 (1.987) 1.496-1.500.
- Korus, I.; Bodzek, M.; Loska, K., *Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation-ultrafiltration process*, Sep. Purif. Technol. 17 (1.999) 111-116.
- Lagier, T.; Feuillade, G.; Matejka, G., *Interactions between Cu and organic macromolecules: determination of conditional complexations constants*, Agronomie 20 (2.000) 537-546.
- Le Goff, P.; Benadda, B.; Comel, C.; Gourdon, C. R., *Ultrafiltration for the removal of Cd in waste streams from industrial waste incineration*, Sep. Sci. Technol. 32(9) (1.997) 1.615-1.628.
- Llorens, J.; Pujolà, M.; Sabaté, J., *Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration : a two-phase model for complexation binding*, J. Membrane Sci. 239 (2.004) 173-181.
- Madwar, K.; Tarazi, H., *Desalination techniques for industrial wastewater reuse*, Desalination 152 (1-3) (2.003) 325-332.
- Metcalf y Eddy, Inc., *Ingeniería sanitaria: tratamiento, evacuación y reutilización de aguas residuales*. Ed. Labor, Madrid (1.984).
- Moriya, M.; Hosoda, K.; Yoshida, M.; Tsukanome, M., *Metal scavengers for treating waste water*, U. S. Patent 5,387,365 (1.995).
- Morlay, C.; Cromer, M.; Mouginot, Y.; Vittori, O., *Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) with two high molecular weight poly(acrylic acid)*, Talanta 45 (1.998) 1177-1188.
- Morlay, C.; Cromer, M.; Mouginot, Y.; Vittori, O., *Potentiometric study of Cd(II) and Pb(II) with two high molecular weight poly(acrylic acid); comparison with Cu(II) and Ni(II)*, Talanta 48 (1.999) 1159-1166.
- Mouginot, Y.; Morlay, C.; Cromer, M.; Vittori, O., *Potentiometric study of copper(II) and nickel (II) complexation by a cross-linked poly(acrylic acid) gel*, Anal. Chim. Acta 407 (2.000) 337-345.

- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Cap. 1-4, Kluwer Academic Publishers (1.998).
- Müslehiddinoglu, J.; Uludag, Y.; Özbelge, H. Ö.; Yilmaz, Y., *Effect of operating parameters on selective separation of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 140 (1.998) 251-266.
- Müslehiddinoglu, J.; Uludag, Y.; Özbelge, H. Ö.; Yilmaz, Y., *Determination of heavy metal concentration in feed and permeate streams of polymer enhanced ultrafiltration process*, Talanta 46 (1.998) 1.557-1.565.
- Mynin, V. N.; Terpegov, G. V., *Purification of waste water from heavy metals by using ceramic membranes and natural polyelectrolytes*, Desalination 119 (1.998) 361-362.
- Pérez, Á., *Tecnología PSU para la recuperación de metales pesados*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha (2.004).
- Pierard, J.; Paquay, E.; Degrez, M., *Recycling by electrodialysis: from lab to industrial applications*, Desalination 149 (1-3) (2.002) 393-398.
- Quemeneur, F.; Schlumpf, J. P.; Firdaous, L.; Stitou, M.; Maleriat, J. P.; Jaouen, P.; *Modification of ionic composition of natural salt-waters by electrodialysis*, Desalination 149 (1-3) (2.002) 411-416.
- Scott, K.; Hughes, R., *Industrial Membrane Separation Technology*, Cap. 1-4, Blackie Academic & Professional (1.996).
- Seidel, A.; Elimelech, M., *Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control*, J. Membrane Sci. 203 (1-2) (2.002) 245-255.
- Smith, B. F.; Robison, T. W.; Cournoyer, M. E.; Wilson, K.; Sauer, N. N.; Lu, M. T., *Polymer filtration: a new technology for selective metals recovery*, 52nd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings (1.997) 559-573.
- Smith, B. F.; Robison, T. W.; Sauer, N.N.; Ehler, D.S., *Water-soluble polymers for recovery of metals from solids*, U. S. Patent 5,928,517 (1.999).
- Spivakov, B. Y.; Geckeler, K. E.; Bayer, E., *Liquid-phase polymer-based retention – the separation of metals by ultrafiltration on polychetologens*, Nature 315 (1.985) 313-315.

- Strathmann, H., *Selective removal of heavy metals ions from aqueous solutions by diafiltration of macromolecular complexes*, Sep. Sci. Technol. 15 (1.980) 1.135-1.152.
- Thompson, J. A.; Jarvinen, G. J., *Using water-soluble polymers to remove dissolved metal ions*, Filtr. Sep. (June 1.999) 28-32.
- Tomida, T.; Inoue, T.; Tsuchiya, K.; Masuda, S., *Concentration and/or removal of metal ions using a water-soluble chelating polymer and a microporous hollow fiber membrane*, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1.994) 904-906.
- Tomida, T.; Katoh, M.; Inoue, T.; Minamino, T.; Masuda, S., *Transient analysis of mass-transfer rate in recovering metal ions using a microporous hollow fiber membrane and a water-soluble chelating polymer*, Sep. Sci. Technol. 33(15) (1.998) 2.281-2.293.
- Tomida, T.; Hamaguchi, K.; Tunashima, S.; Katoh, M.; Masuda, S., *Binding properties of a water soluble polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid)*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2.001) 3.557-3.562.
- Van Oers, C. W.; Vorstman, M. A. G.; Muijselaar, W. G. H. M.; Kerkhof, P. J. A. M., *Unsteady-state flux behaviour in relation to the presence of a gel layer*, J. Membrane Sci. 73 (1.992) 231-246.
- Vigneswaran, S.; Kwon, D. Y.; Ngo, H. N.; Hu, J. Y., *Improvement of MF performance in water treatment: is critical flux a viable solution?* Water Sci. Technol. 41(10-11) (2.000) 309-315.
- Volchek, K.; Krentsel, E.; Zhilin, Yu.; Shtereva, G.; Dytnerky, Yu., *Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals*. J. Membrane Sci. 79 (1.993) 253-272.
- Wang, P.; Xu, N.; Shi, J., *A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia MF membranes*, J. Membrane Sci. 173 (2.000) 159-166.
- Wijmans, J. G.; Nakao, S.; Van der Berg, J. W. A.; Troelstra, F. R.; Smolders, C. A., *Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layer in ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 22 (1.985) 117-135.
- Zeman, L. J.; Zydney, A. L., *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Cap. 5, 7 y 8, Marcel Dekker, Inc. (1.996).

- Zhao, D.; SenGupta, A. K., *Ligand separation with a copper(II)-loaded polymeric ligand exchanger*, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2.000) 455-462.
- Zufall, C.; Wackerbauer, K., *The dealcoholisation of beer by dialysis - influencing beer quality by process engineering*, Monatsschr. Brauwiss. 53 (9-10) (2.000) 164-179.

Legislación:

- Code of Federal Regulations, Title 21 – Food and Drugs, Chapter 1 – Food and Drug Administration, Department of Health and Human Services, Part 173 – Secondary direct food additives permitted in food for human consumption, United States Food and Drug Administration, abril de 2.003.
- *Directiva 83/513/CEE sobre vertidos de cadmio*, DOCE L 291 de 28 de octubre de 1.983.
- Real Decreto 995/00, de 2 de junio de 2.000, donde se fijan los objetivos de calidad de aguas para una serie de sustancias preferentes.
- Ley de Aguas de 20 de julio de 2.001, BOE de 24 de julio de 2.001.
- Real Decreto 606/03, de 23 de mayo de 2.003, donde se reforma el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

3. Antecedentes, objetivos y alcance del trabajo

3. ANTECEDENTES, OBJETIVOS Y ALCANCE DEL TRABAJO

El impacto ambiental de los vertidos incontrolados con iones metálicos se pone de manifiesto por el elevado número de técnicas desarrolladas por la industria para tratar la contaminación de las corrientes residuales generadas. Desafortunadamente, ninguna de las técnicas convencionales disponibles (precipitación, evaporación, oxidación-reducción, extracción líquido-líquido, intercambio iónico, adsorción, electrodeposición, etc.), ha alcanzado una posición predominante en las aplicaciones industriales, porque todas adolecen de alguno de estos inconvenientes:

- Son inadecuadas para reducir la concentración del contaminante a los niveles de vertido especificados por la legislación vigente.
- Implican procesos que consumen mucha energía o una cantidad importante de productos químicos.
- Generan lodos o sólidos residuales.

Frente a estos métodos convencionales, los procesos de membrana han surgido como una tecnología limpia capaz de depurar efluentes industriales, minimizando los gastos energéticos y el consumo de reactivos, permitiendo simultáneamente la recuperación de productos valiosos y la reutilización del agua en el proceso productivo.

Desde hace unos treinta años, se han desarrollado algunos procesos de membrana que pueden ser utilizados para retener iones metálicos presentes en efluentes acuosos, como por ejemplo, la ósmosis inversa y la electrodiálisis. Dado que ambas operaciones de separación tienen una falta de selectividad, han surgido nuevos procesos reactivos de separación tales como las membranas líquidas en emulsión, las membranas líquidas soportadas, la ultrafiltración facilitada con polímeros solubles en agua y la ultrafiltración asistida con formación de micelas.

Durante la última década, numerosos investigadores han abordado el estudio de la *ultrafiltración facilitada con polímeros solubles en agua*, comúnmente denominada con las

siglas inglesas PSU (Polymer Supported Ultrafiltration), como tratamiento de recuperación de iones metálicos presentes en efluentes acuosos. El proceso de separación está basado en el desarrollo de un proceso reactivo previo entre los iones metálicos y determinados polielectrolitos solubles en agua, que permite que dichos iones metálicos de interés alcancen dimensión macromolecular. Posteriormente, los complejos macromoleculares formados pueden ser retenidos mediante una membrana de ultrafiltración. Esta técnica conlleva las ventajas inherentes de los procesos de membrana y, además, permite trabajar con fases líquidas homogéneas.

En este contexto, el grupo de investigación al que pertenece el autor de esta tesis doctoral lleva trabajando en el tratamiento de efluentes con iones metálicos mediante la tecnología PSU desde 1.998. Cabe destacar que los estudios realizados por este equipo han sido siempre con membranas tubulares cerámicas, por ser éstas las que presentan mayor estabilidad dentro de las condiciones operativas, y que la configuración discontinua ha sido el modo de operación habitual.

Con anterioridad a esta tesis, se desarrolló otra en la que se estudiaba la viabilidad técnica y económica de un proceso PSU, donde se utilizaba polietilenimina (PEI) como agente polimérico para la recuperación de iones Cu(II) y Ni(II) de efluentes líquidos. Las principales conclusiones alcanzadas en esta primera tesis fueron las siguientes:

- La polietilenimina es un polímero básico que posee una estructura compleja, con tres tipos de grupos amino de diferentes características ácido-base. La naturaleza básica tipo Lewis del nitrógeno de las aminas, las habilita para formar complejos estables con diferentes metales de transición (cobre, níquel). La estabilidad de estos complejos tiene una fuerte dependencia con el pH del medio, lo que permite controlar el grado de disociación del complejo metálico.
- El proceso convencional de ultrafiltración no permite retener iones metálicos libres si se encuentran en disoluciones a valores de pH ligeramente ácidos.
- El proceso de ultrafiltración facilitada con polietilenimina permite retener un 96 % del cobre presente en una disolución alimento si se trabaja a un pH de 4,8

(97 % para pH 5,9, en el caso del níquel) y con una disolución de polímero diafiltrada. Posteriormente, se puede regenerar el polímero si se acidifica dicha disolución hasta pH=1 y se realiza una nueva ultrafiltración.

- En las condiciones operativas de los experimentos de laboratorio se produce un importante fenómeno de polarización por concentración, que limita los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de solutos. Además, cuando el valor del pH de la disolución alimento es extremo, las membranas de óxido de zirconio sufren también un serio problema de ensuciamiento.
- Los ensayos realizados a escala piloto con polietilénimina de grado industrial demuestran la viabilidad económica del proceso propuesto.

La presente tesis tiene como objetivo fundamental el **desarrollo** y la **modelización** del proceso PSU en el modo de operación **semi-continuo**. Los trabajos existentes en bibliografía en cuanto a la retención de iones metálicos de efluentes acuosos mediante PSU se han centrado en el modo de operación discontinuo. Este modo de operación sólo es viable en instalaciones de pequeño tamaño y requiere períodos para la carga y vaciado de los equipos. Sin embargo, el modo semi-continuo permite un mayor acoplamiento con los procesos a escala industrial, tanto por los mayores volúmenes tratados como por la ausencia de tiempos muertos.

La modelización del proceso en el modo semi-continuo permite calcular los parámetros de diseño del proceso PSU a cualquier escala y, además, supone una herramienta de primera mano para predecir el comportamiento del sistema ante diferentes variaciones en las condiciones experimentales.

En esta tesis, para ampliar la experiencia de nuestro grupo con nuevos ligandos poliméricos solubles en agua, se decidió utilizar el ácido poliacrílico como polielectrolito. Su elección se vio reforzada por la sencillez de su estructura química, así como por la abundante bibliografía relacionada con su caracterización y su reactividad con los iones de algunos metales de transición (cobre, níquel, cadmio y plomo). En este caso, la formación

de enlaces quelantes con los iones de interés se produce por la ionización de los grupos carboxílicos de este polímero. Dicha ionización se produce para valores de pH próximos al natural de una disolución de polímero, por lo que se prevé que el intervalo de pH de trabajo para las etapas de separación de metal y regeneración de polímero sea estrecho.

Además, como la anterior tesis había sido una buena oportunidad de analizar los fenómenos de ensuciamiento y de polarización por concentración, se planteó esta tesis como una revisión de diferentes métodos encaminados a minimizar los efectos perjudiciales producidos por dichos fenómenos. Estos métodos han consistido en la modificación de las propiedades físicas de la disolución alimento (reducción de la concentración de polímero, aumento de la temperatura de trabajo) y en el aumento de turbulencia en las inmediaciones de la membrana (aumento del caudal de alimentación, reducción del diámetro hidráulico de la membrana).

Debido a que en la bibliografía se han encontrado importantes lagunas en referencia al cambio de escala de los procesos PSU, también se ha creído necesario realizar un estudio de la viabilidad técnica y económica del proceso con una instalación de escala piloto y con un ácido poliacrílico de grado industrial.

Con estos antecedentes, el objetivo general de este trabajo es estudiar la **viabilidad técnica y económica** de un proceso de ultrafiltración facilitada con polímeros (en concreto, ácido poliacrílico) para la recuperación de diferentes iones metálicos (cobre, níquel, cadmio y plomo), en el modo de operación semi-continuo. Para ello, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Montaje y puesta a punto de cuatro instalaciones experimentales (dos de laboratorio en modo discontinuo, una de laboratorio en modo semi-continuo y otra piloto en modo discontinuo) con membranas cerámicas, que sean capaces de reproducir con fiabilidad los experimentos realizados en ellas. Las instalaciones de laboratorio incorporan sendas membranas tubulares cerámicas y han sido configuradas para operar en lazo abierto, mientras que la de escala piloto incorpora siete membranas tubulares y ha sido configurada en lazo cerrado.

- Estudiar la influencia de ciertas variables operativas (tipo de polímero, peso molecular del polímero, fuerza iónica y temperatura) sobre las propiedades ácido-base de los polímeros solubles en agua que más tarde se usarán en los procesos de ultrafiltración.
- Calcular las constantes de formación de los complejos constituidos por los polímeros solubles en agua y diferentes iones metálicos, y analizar la influencia que la temperatura y la relación entre las concentraciones de polímero y metal puede tener sobre el valor de estas constantes.
- Optimizar las condiciones hidrodinámicas de la membrana para minimizar los efectos negativos de la polarización por concentración y el ensuciamiento. Se realizará analizando la influencia que diferentes variables de trabajo (presión transmembranal, caudal de alimentación, composición de la corriente alimento, fuerza iónica, pH, temperatura) tienen sobre los parámetros de diseño del proceso (flujos de permeado y coeficientes de rechazo de polímero).
- Establecer las condiciones óptimas de pH para cada una de las etapas que constituyen el proceso PSU: primero, la etapa de retención-concentración del ion metálico objetivo y segundo, la etapa de regeneración del polímero y recuperación del metal.
- Desarrollar y modelar un proceso PSU en modo semi-continuo, en el que puedan ser recuperados selectivamente uno o más iones metálicos presentes en la disolución alimento. Este modelo utiliza como parámetros las constantes de disociación de los polímeros y de formación de complejos determinadas anteriormente.
- Obtener los parámetros de diseño, en las condiciones óptimas de operación, de un proceso PSU a escala piloto en modo discontinuo. En estos ensayos también se utilizará un polímero de grado industrial que permita demostrar la viabilidad económica del proceso.

4. Materiales y métodos

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado se describen las instalaciones experimentales, los métodos analíticos, los productos químicos, así como los procedimientos operativos utilizados en la realización de los experimentos expuestos en este trabajo.

4.1. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

4.1.1. Unidad de ultrafiltración de lazo abierto, con módulo de salidas axiales, a escala laboratorio, en modo recirculación total y discontinuo

La unidad de ultrafiltración a escala de laboratorio utilizada en esta investigación tiene una configuración de **lazo abierto**, es decir, sólo tiene una bomba y la corriente rechazo se devuelve al tanque de alimentación. En la figura 4.1 se muestra un esquema de la instalación. Básicamente consta de las siguientes partes:

- a) Un reactor encamisado de vidrio, de 2 litros de capacidad, desde el que se alimenta la disolución a tratar a la membrana cerámica de ultrafiltración. El alimento se aspira con un tubo que va desde la tapa del reactor a la base del recipiente. El rechazo y parte del alimento impulsado por la bomba son recirculados a este recipiente a través de distintos tubos que entran al reactor por la tapa, de modo que contribuyen a la agitación de la disolución alimento. El reactor posee una salida inferior para facilitar las tareas de lavado y vaciado del recipiente. Existe además un termopar digital para medir la temperatura existente en el interior del reactor.
- b) Una bomba de engranajes, modelo Liquiflo 37 FS6, que suministra un caudal de hasta 800 l/h a 4 bares y que posee la capacidad de bombear disoluciones poliméricas de mediana viscosidad. La variación del caudal se realiza a través de un convertidor de frecuencia.

- c) Un baño termostatzado de la marca Selecta Frigiterm que permite la regulación térmica del sistema en un amplio intervalo de temperaturas, durante las operaciones de ultrafiltración y de lavado.
- d) Manómetros de Bourdon marca AbCo, a la entrada y salida del módulo, con un intervalo de medida desde 0 a 6 bares.
- e) Un rotámetro marca Techfluid, que permite medir el caudal alimentado al módulo de ultrafiltración hasta valores de 600 l/h.

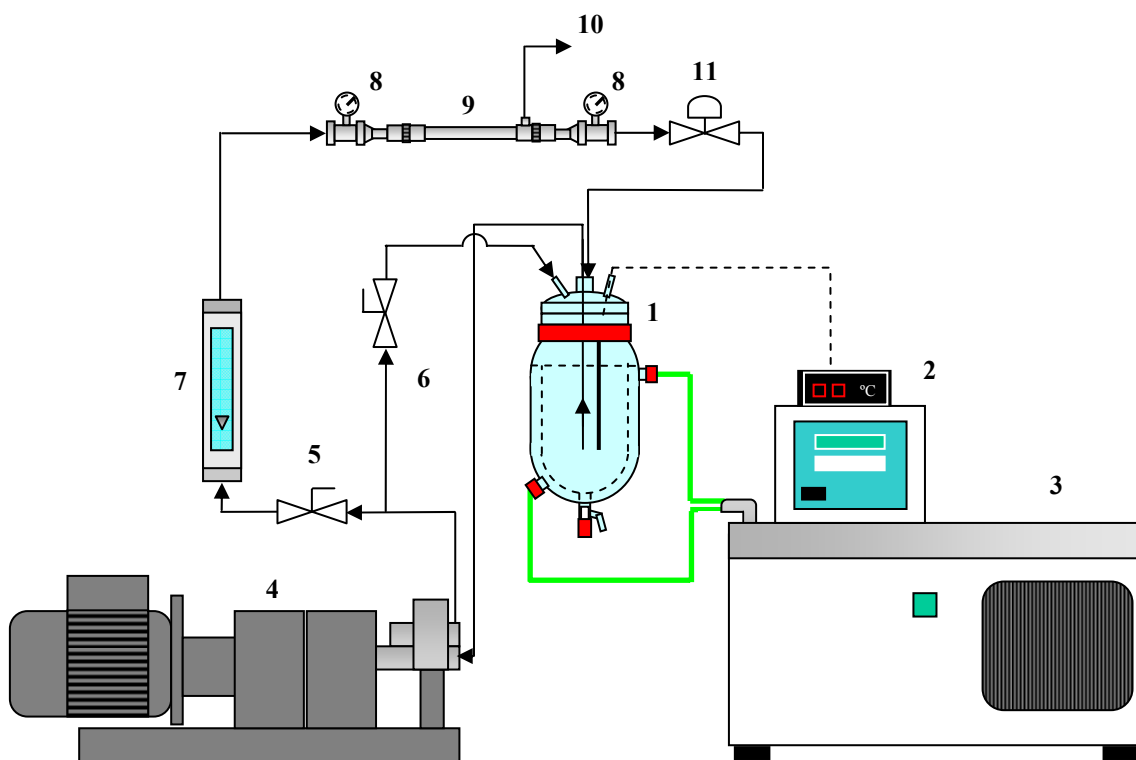


Figura 4.1. Instalación de ultrafiltración a escala de laboratorio de lazo abierto con módulo de salidas axiales.

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------|
| 1. Reactor encamisado | 2. Termopar |
| 3. Baño termostatzado | 4. Bomba de engranajes |
| 5. Válvula de alimentación | 6. Válvula de recirculación |
| 7. Rotámetro | 8. Manómetros de Bourdon |
| 9. Módulo de salidas axiales | 10. Corriente permeada |
| 11. Válvula de la corriente rechazo | |

- f) Un módulo de ultrafiltración Micro Carbosep 20 de la marca Tech-Sep (actual Rhodia-Orelis) de acero inoxidable con salidas axiales. Dentro del módulo se encuentra una membrana cerámica tubular de 20 cm de longitud, 6 mm de diámetro interno y 0,004 m² de área de filtración. Pueden utilizarse membranas

con MWCO de 10.000, 15.000, 50.000, 40.000, 150.000 y 300.000 Da. La membrana utilizada en la presente investigación es del modelo M5, que posee un cut-off de 10.000 Da y un flujo de permeado de disolvente puro (agua osmotizada) de $170 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$, en unas condiciones estándar de 4 bares de presión transmembranal y 25°C . Estas membranas cerámicas están formadas por un soporte de grafito y una capa activa de ZrO_2 , que las hace muy resistentes a condiciones extremas de temperatura (pueden incluso esterilizarse), de pH (entre 0 y 14) y de turbulencia.

Las características más importantes de las instalaciones de ultrafiltración a escala de laboratorio están resumidas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Características de la instalación de ultrafiltración a escala de laboratorio.

CARACTERÍSTICAS DE LA INSTALACIÓN	
MÓDULO TECH-SEP MICRO CARBOSEP 20	
MEMBRANA MINERAL ZrO_2 CON SOPORTE GRAFITO	
Configuración	Lazo Abierto
pH	0-14
Temperatura mínima	1°C
Máxima temperatura de proceso	$> 200^\circ\text{C}$
Máxima temperatura de limpieza	85°C
Velocidad tangencial	5 m/s
Flujo de Permeado *	$170 \text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$
Presión Transmembranal	0-5 bar
Superficie	$0,004 \text{ m}^2$
Cut-off	10.000 Da

* Agua; 4 bar; 25°C

La bomba de engranajes aspira el alimento del recipiente que contiene la disolución y lo impulsa hacia el módulo de ultrafiltración. A la salida de la bomba existe una válvula de recirculación de alimento al tanque que, junto a la existente a la salida del módulo, permiten fijar el caudal y la presión de trabajo para cada experimento. El alimento atraviesa la membrana saliendo una parte transversalmente en una corriente denominada permeado, mientras que el resto la atraviesa longitudinalmente saliendo como rechazo. El permeado puede recircularse al tanque o bien a un sistema de muestreo. El rechazo puede ser recirculado al tanque, lo que contribuye a la agitación del alimento, o bien, desviarse al sistema de vaciado. Todo esto se consigue mediante una serie de válvulas que dotan a la instalación de una elevada flexibilidad.

4.1.2. Unidad de ultrafiltración de lazo abierto, con módulo de salidas laterales y alma, a escala laboratorio, en modo recirculación total y discontinuo

Esta instalación es similar a la descrita anteriormente, presentando una serie de diferencias:

- a) Una bomba de engranajes, marca Liquiflo, que suministra un caudal máximo de 250 l/h a 4 bares y que posee además la capacidad de bombear disoluciones poliméricas de mediana viscosidad. La variación del caudal se realiza a través de un convertidor de frecuencia.
- b) Un rotámetro marca Techfluid, que permite medir el caudal alimentado al módulo de ultrafiltración hasta valores de 250 l/h.
- c) Un módulo de ultrafiltración Tech-Sep Micro Carbosep 20 de acero inoxidable con salidas laterales y con una varilla (alma) de 5 mm de diámetro colocada de manera axial en el interior de la membrana para aumentar la turbulencia. La presencia de esta varilla permite reducir el diámetro hidráulico de la membrana desde 6 hasta 1 mm. Este módulo se esquematiza en la figura 4.2:

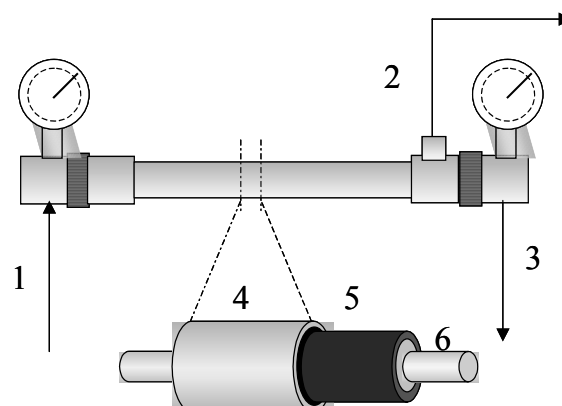


Figura 4.2. Módulo con salidas laterales (1. Alimento, 2. Permeado, 3. Rechazo, 4. Módulo, 5. Membrana cerámica, 6. Alma de acero inoxidable).

4.1.3. Unidad de ultrafiltración de lazo abierto, con módulo de salidas axiales, a escala laboratorio, en modo semi-continuo

La instalación de laboratorio en modo semi-continuo se esquematiza en la figura 4.3.

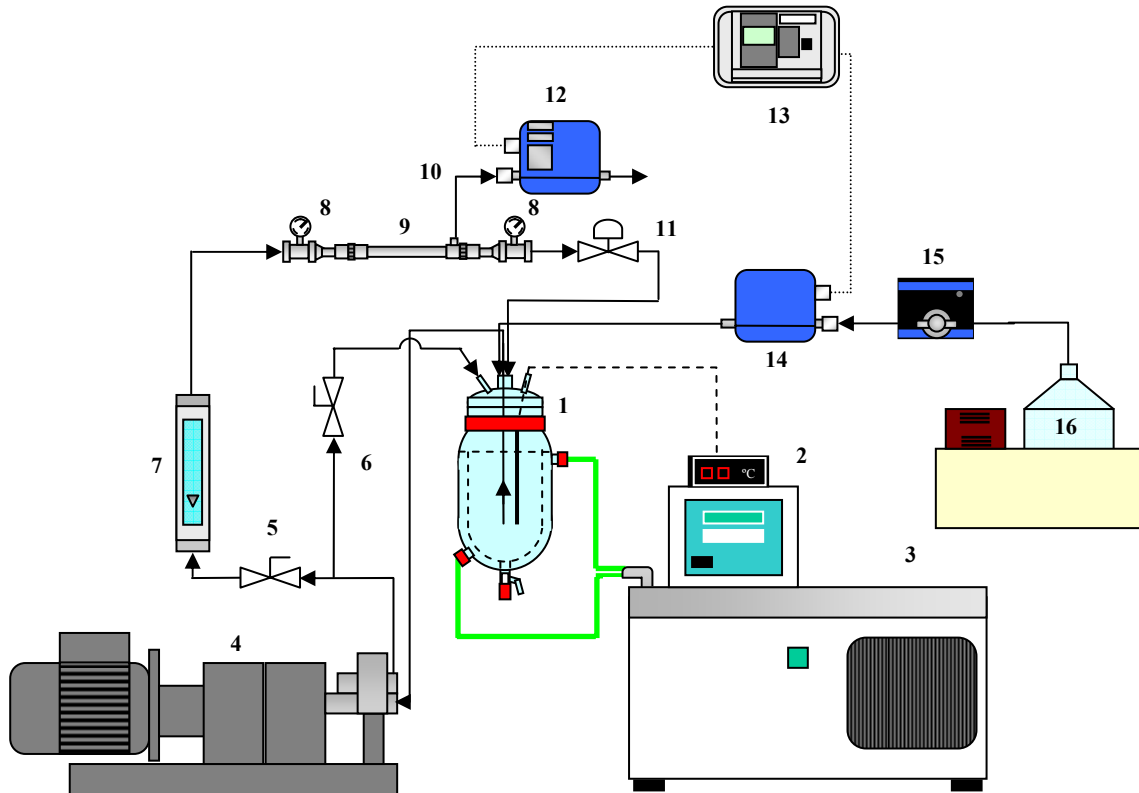


Figura 4.3. Instalación de ultrafiltración a escala de laboratorio en modo semicontinuo.

- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Reactor encamisado | 2. Termopar |
| 3. Baño termostatzado | 4. Bomba de engranajes |
| 5. Válvula de alimentación | 6. Válvula de recirculación |
| 7. Rotámetro | 8. Manómetros de Bourdon |
| 9. Módulo de salidas axiales | 10. Corriente permeada |
| 11. Válvula de la corriente rechazo | 12. Válvula medidora de caudal |
| 13. Controlador de caudal | 14. Válvula controladora de caudal |
| 15. Bomba dosificadora | 16. Tanque de alimentación |

Dicha instalación posee los mismos componentes que la instalación de laboratorio con módulo de salidas axiales descrita en el apartado 4.1.1, y otros componentes adicionales que se describen a continuación:

- a) Válvula medidora y transmisora de caudal de permeado de la marca Brooks, modelo 5892.
- b) Válvula controladora de caudal de alimento de la marca Brooks, modelo 5882.
- c) Un controlador de caudal de la marca Brooks, modelo 0152.
- d) Una bomba dosificadora de engranajes de la marca Cole Parmer, modelo 75211, capaz de suministrar un caudal máximo de 8,7 l/h a 2,75 bares de presión.
- e) Un tanque de alimentación al reactor, con un volumen de 5 litros, termostatzado mediante un baño.

La bomba de engranajes aspira el alimento del reactor que contiene la disolución y lo impulsa hacia el módulo de ultrafiltración. Con las válvulas situadas a la salida de la bomba y del modulo pueden fijarse el caudal y la presión de trabajo para cada experimento. El alimento atraviesa la membrana saliendo en parte transversalmente en la corriente permeado, mientras que el resto la atraviesa longitudinalmente saliendo como rechazo. La corriente permeado abandona el sistema, midiéndose previamente su caudal mediante una válvula, que envía este valor como punto de consigna al controlador. Dicho controlador acciona una válvula que se encarga de que la bomba dosificadora introduzca al reactor alimento fresco con el mismo caudal que el del permeado. En consecuencia, el volumen en el reactor permanece constante en todo momento.

4.1.4. Unidad de ultrafiltración de lazo cerrado a escala piloto

En la figura 4.4 aparece un esquema de la instalación de ultrafiltración a escala piloto, que consta de los siguientes componentes:

- a) Tanque de alimentación, fabricado en polietileno, y con una capacidad de 125 litros.
- b) Bomba centrífuga de alimentación de la marca Panda Hilge, modelo 00/03-1.1, que aporta un caudal de 1 m³/h.

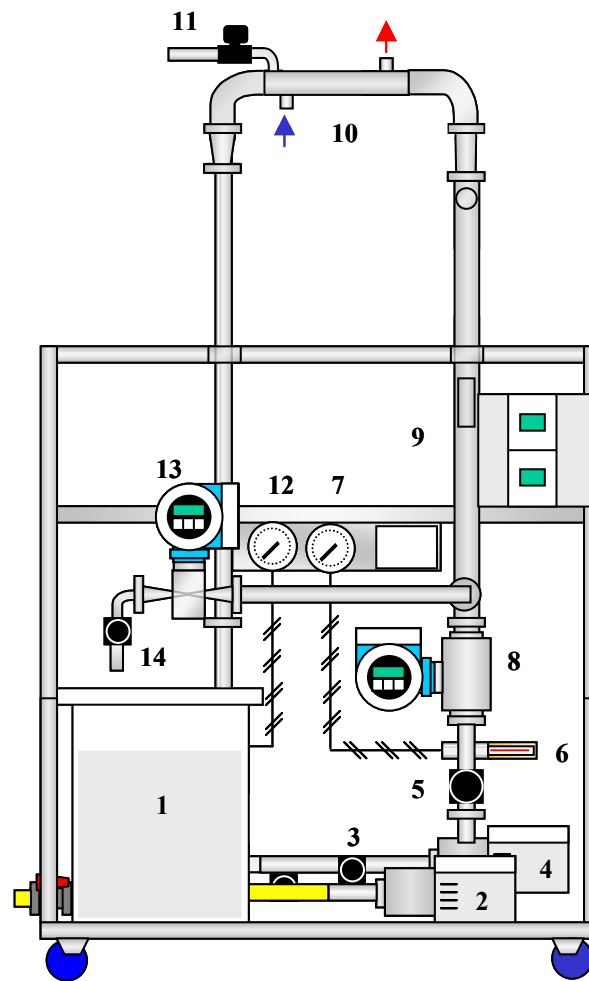


Figura 4.4. Instalación de ultrafiltración a escala piloto.

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Tanque de alimentación | 2. Bomba de alimentación |
| 3. Válvula bomba alimentación | 4. Bomba de circulación |
| 5. Válvula bomba circulación | 6. Termómetro |
| 7. Manómetro corriente alimento | 8. Caudalímetro corriente alimento |
| 9. Módulo de ultrafiltración | 10. Cambiador de calor |
| 11. Válvula de purga | 12. Manómetro de corriente rechazo |
| 13. Caudalímetro corriente permeado | 14. Salida de la corriente permeado |

- c) Bomba centrífuga de circulación de la marca Panda Hilge, modelo 00/03-1.1, que aporta un caudal de $4,3 \text{ m}^3/\text{h}$.
- d) 2 válvulas reguladoras de presión, con un intervalo de aplicación de 0-10 bares.
- e) Un termómetro de la marca Jumo, que permite medir la temperatura comprendida entre 0 y 100°C , con una precisión de 2°C .

- f) 2 manómetros de Bourdon de la marca Sedème (0-6 bar), que indican las presiones en las corrientes alimento y rechazo.
- g) Módulo de ultrafiltración de la marca Rhodia Orelis, modelo TechSep S7, que contiene 7 membranas cerámicas tubulares de ZrO_2 de 6 mm de diámetro interno, 1,2 m de longitud, MWCO 10.000 Da y $0,168 \text{ m}^2$ de área total de filtración.
- h) Caudalímetro electromagnético para la corriente permeado, de la marca Endress+Hauser Flowtec, modelo Promag 53 H, que mide hasta 30 l/h.
- i) Caudalímetro electromagnético para la corriente rechazo, de la marca Endress+Hauser Flowtec, modelo Promag 50 H, que mide hasta $23 \text{ m}^3/\text{h}$.
- j) Cambiador de calor de tubos concéntricos integrado en la instalación, con un área de intercambio de calor de $0,03 \text{ m}^2$, y que utiliza agua de grifo como fluido refrigerante.

En la tabla 4.2 se muestran otras características de esta instalación:

Tabla 4.2. Características de la instalación de ultrafiltración a escala piloto.

CARACTERÍSTICAS DE LA INSTALACIÓN	
MÓDULO RHODIA-ORELIS TECH-SEP S7	
MEMBRANA MINERAL ZrO_2 CON SOPORTE GRAFITO	
Configuración	Lazo Cerrado
pH	0-14
Temperatura mínima	1 °C
Máxima temperatura de proceso	> 200 °C
Máxima temperatura de limpieza	85 °C
Velocidad tangencial	5 m/s
Flujo de Permeado *	$170 \text{ l}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$
Presión Transmembranal	0-5 bar
Superficie	$0,17 \text{ m}^2$
Cut-off	10.000 Da

* Agua; 4 bar; 25°C

Esta instalación, al contrario que las de laboratorio descritas anteriormente, tiene una configuración de **lazo cerrado**. En esta configuración se utilizan dos bombas (la bomba de alimentación y la bomba de circulación) y la corriente rechazo no se devuelve

al tanque de alimentación, sino que se reintroduce en el proceso. La primera de estas bombas se encarga de impulsar la disolución a tratar desde el tanque de alimentación hasta la bomba de circulación, proporcionando una presión de 2-3 bares y un caudal de unos 1.000 l/h. Es la segunda bomba la encargada de elevar la presión desde 3 a 4 bares, y aumentar el caudal hasta el valor de trabajo (unos 2.100 l/h). Esta configuración se utiliza habitualmente en instalaciones de planta piloto e industriales porque permite ahorrar energía de bombeo al aprovechar la presión que ya tiene la corriente rechazo a la salida del módulo. El lazo cerrado es tanto más rentable cuanto mayor sea la relación entre los caudales de recirculación y de alimentación.

4.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.2.1. Valoraciones potenciométricas

Para la realización de las potenciometrías durante la caracterización ácido-base de los polímeros y el cálculo de las constantes de formación de los complejos polímero-metal se utilizan los siguientes equipos:

- a) Titrador de la marca Metrohm modelo 686, dotado de un dosificador automático Dosimat (Metrohm) y de un electrodo combinado de vidrio (Metrohm) (figura 4.5). Este equipo tiene una celda de análisis encamisada que cuenta con un sistema de inertización por introducción de nitrógeno.

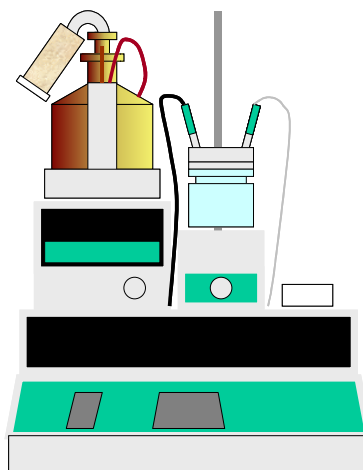


Figura 4.5. Titrador con dosificador automático.

La respuesta del electrodo se calibra diariamente usando dos tampones de pH (4 y 7). El software de procesamiento permite la detección automática de los puntos de inflexión en la curva de valoración (pH frente a volumen de agente valorante) mediante el cálculo de la curva derivada de titración (dpH/dV).

- b) Un baño termostatzador de la marca Selecta Frigiterm que permite la regulación térmica del vaso de análisis en un amplio intervalo de temperaturas.
- c) Diluidor-dispensador automático de la marca Hamilton para la preparación de las disoluciones de trabajo (figura 4.6).

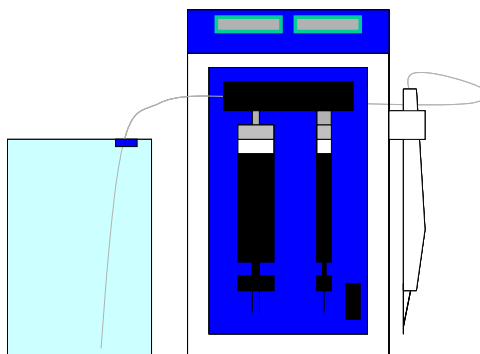


Figura 4.6. Diluidor-dispensador automático.

4.2.2. Determinación del Carbono Orgánico Total (COT)

Para la medida de las concentraciones de polímero en las muestras se usa un analizador de Carbono Orgánico Total (COT) de la marca Shimadzu modelo 5050A (figura 4.7).

La medida se basa en la combustión completa de la muestra con una corriente de oxígeno puro. La combustión se produce a 680 °C en un horno que contiene un catalizador de platino soportado en alúmina. El dióxido de carbono producido se mide mediante espectrofotometría infrarroja, siendo necesario un calibrado previo en el intervalo de concentraciones usado con disoluciones patrón de ftalato ácido de potasio.

La concentración de polímero en las muestras puede calcularse si se tiene en cuenta el peso molecular de la unidad de repetición del polímero, y el contenido en carbono de dicha unidad de repetición.

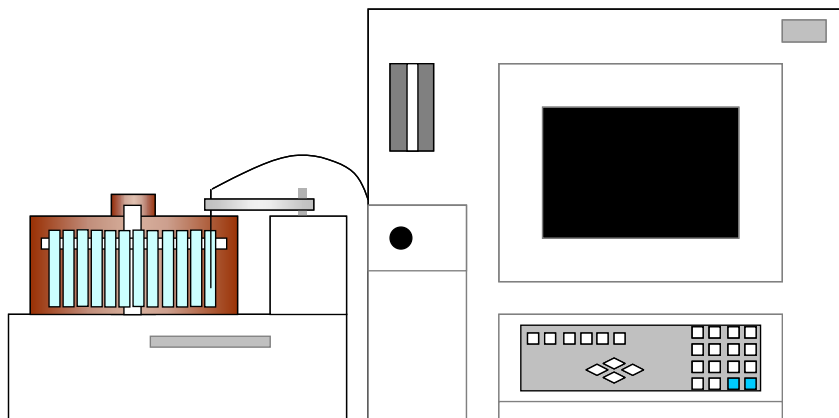


Figura 4.7. Analizador de Carbono Orgánico Total de la marca Shimadzu.

4.2.3. Espectrofotometría de absorción atómica (AAS)

Para las medidas de la concentración de metales se usa un espectrofotómetro de absorción-emisión atómica de la marca Varian, modelo SpectrAA 220, de doble haz, que se muestra en la figura 4.8. Se utilizan diferentes lámparas y rectas de calibrado para cada uno de los metales.

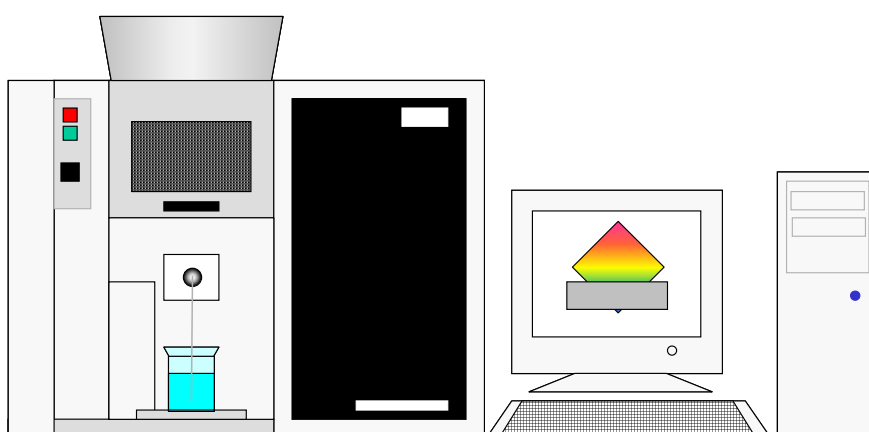


Figura 4.8. Espectrofotómetro de absorción-emisión atómica Varian SpectrAA 220.

4.2.4. Medida del pH

La medida del pH se basa en el uso de un electrodo selectivo de protones. Se ha utilizado un pHmetro de la marca Crison, modelo MicropH 2002. Previamente a cada conjunto de medidas, el pHmetro es calibrado con disoluciones patrón.

4.3. PRODUCTOS UTILIZADOS

En las tablas 4.3 y 4.4 se relacionan los productos químicos orgánicos e inorgánicos, respectivamente, que se han utilizado en este trabajo, indicándose su procedencia y grado de pureza.

Tabla 4.3. Productos químicos orgánicos utilizados.

Producto	Procedencia	Pureza
Ácido poliacrílico (PAA) M_w 250.000 g/mol	Aldrich	35 % p/p
Ftalato ácido de potasio	Aldrich	PA
Poliacrilato sódico (PAASS) M_w 30.000 g/mol	Aldrich	40 % p/p
Poliacrilato sódico industrial (<i>Colloid 208</i>) M_w 50.000 g/mol	Kemira	43 % p/p

Tabla 4.4. Productos químicos inorgánicos utilizados.

Producto	Procedencia	Pureza
Ácido nítrico 0,1 M	Aldrich	SV
Ácido nítrico 65 % v/v	Aldrich	PA
Disolución patrón de cadmio (II) 1.000 mg/l	Aldrich	PA
Disolución patrón de cobre (II) 1.000 mg/l	Aldrich	PA
Disolución patrón de níquel (II) 1.000 mg/l	Aldrich	PA
Disolución patrón de plomo (II) 1.000 mg/l	Aldrich	PA
Hidróxido sódico 0,1 M	Aldrich	SV
Hidróxido sódico 99 %	Aldrich	PA
Nitrato de cadmio (II) tetrahidratado	Aldrich	PRS
Nitrato de cobre (II) trihidratado	Aldrich	PRS
Nitrato de níquel (II) hexahidratado	Aldrich	PRS
Nitrato de plomo (II)	Aldrich	PRS
Nitrato sódico	Aldrich	PA
Tampón disolución pH 4,00	Metrohm	ST
Tampón disolución pH 7,00	Metrohm	ST

4.4. PROCEDIMIENTOS OPERATIVOS

4.4.1. Determinación de constantes de disociación y constantes de formación de complejos

El estudio de caracterización de los polímeros, así como el de los equilibrios de formación de los complejos polímero-metal se ha realizado mediante un método basado en valoraciones potenciométricas, que es una técnica muy habitual en este tipo de investigaciones.

i) Medida de constantes de disociación de los polímeros

Para realizar las valoraciones potenciométricas se utiliza un titrador Metrohm 686 con dosificador automático Dosimat y electrodo combinado de vidrio. La respuesta del electrodo se calibra diariamente usando dos tampones de pH (4 y 7).

Todas las disoluciones objeto de estudio son preparadas a partir de disoluciones individuales de polímero y nitrato sódico (también disoluciones individuales de sales metálicas, en el caso de la medida de constantes de formación de complejos). La disolución a analizar es preparada un día antes del análisis. Con el objeto de analizar la influencia del tipo de polímero, de su concentración y de la fuerza iónica sobre las constantes de disociación de dichos polímeros, se realizan experimentos variando la composición de la disolución problema.

En la celda de análisis se adiciona un volumen de 50 ml de disolución problema. Dicha celda se cierra herméticamente y se termostatiza a la temperatura de trabajo (25-50 °C). Las medidas se realizan en una atmósfera de nitrógeno, al ser el oxígeno cuidadosamente eliminado de las muestras mediante burbujeo sistemático con este gas inerte. La agitación de las muestras es lo suficientemente vigorosa para asegurar una rápida homogeneización durante la adición del agente valorante. El agente valorante utilizado es NaOH 0,1 N, que se añade automáticamente en volúmenes (ΔV) de 0,05 ml, siendo el intervalo de tiempo entre dos adiciones sucesivas (Δt) de 120 s.

Los tres polímeros objeto de estudio son valorados como polielectrolitos ácidos débiles. En el caso de las disoluciones de poliacrilato sódico y de Colloid 208 se les adiciona un exceso de ácido nítrico, que permite que éstos sean valorados por retroceso como ácido poliacrílico.

La valoración se da por finalizada cuando se alcanza un volumen final de 60 ml en la celda de análisis.

ii) Medida de las constantes de formación de complejos

El procedimiento operativo es similar al detallado en el apartado anterior, a excepción de que en este caso la disolución analizada contiene una determinada concentración de ion metálico (cobre, níquel, cadmio o plomo).

Además, debido a la mayor complejidad del sistema, se aumenta el intervalo de tiempo entre dos adiciones de valorante (Δt) desde 120 hasta 600 s, para facilitar que todas las reacciones producidas alcancen el equilibrio.

En estos experimentos se estudia la influencia de la temperatura, del tipo de polímero, del tipo de metal y de su relación de concentraciones molares ($R = [\text{polímero}]/[\text{metal}]$) sobre las constantes de formación de los complejos formados.

4.4.2. Estudio de las condiciones hidrodinámicas de la membrana

Este estudio se realiza en las unidades de ultrafiltración a escala de laboratorio, tanto la que contiene el módulo de salidas axiales como la que contiene el de salidas laterales y alma interna.

En todos los experimentos se trabaja a recirculación total, es decir, se devuelve tanto la corriente rechazo como la corriente permeado al reactor de alimentación, donde vuelven a mezclarse con la corriente alimento y el volumen en el sistema permanece constante. Este modo de operación aparece esquematizado en la figura 4.9. Como puede comprobarse, no es un modo de operación útil para la purificación de una corriente

contaminada, pero es de especial importancia para la caracterización hidrodinámica de la instalación, puesto que interesa que todas las condiciones operativas excepto la estudiada sean lo más parecidas posibles entre dos medidas sucesivas.

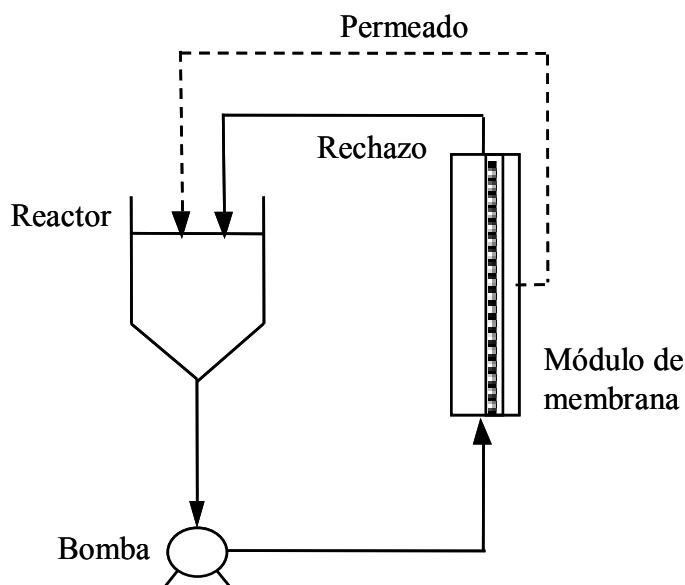


Figura 4.9. Esquema de una instalación que opera a recirculación total.

En estos experimentos se prepara un volumen de 2 litros de disolución, que se termostatiza en el interior del reactor. A continuación, se abren las válvulas de recirculación y de la corriente rechazo, y se pone en marcha la bomba. En estas condiciones no existe presión diferencial a través de la membrana y no se produce corriente de permeado. Después se accionan las dos válvulas mencionadas anteriormente para imponer el caudal de alimentación (Q_a) de trabajo y una presión transmembranal (ΔP) de 1 bar. En este momento se empieza a producir una corriente de permeado, que es devuelta al reactor de alimentación. Se dejan pasar 15 minutos para que se estabilice la instalación, y se mide el flujo de permeado (J_w o J_v) que produce la membrana. En cada medida, se conservan muestras de 10 ml permeado y de alimento (tomada directamente del tanque de alimentación), para poder medir las concentraciones de los solutos en dichas muestras por análisis de COT y/o absorción atómica.

Este proceso se repite para presiones transmembranales comprendidas entre 1 y 5 bares. De esta forma se estudia la influencia que tiene la presión transmembranal, así como el resto de las variables de estudio: tipo y concentración de soluto, temperatura, caudal de alimentación, fuerza iónica y pH, sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de un determinado soluto. En todos los experimentos de

ultrafiltración, el ajuste del pH se realiza por adición de NaOH concentrado o HNO₃ 65 % v/v.

Se han realizado experimentos con agua osmotizada, disoluciones de nitrato sódico, efluentes sintéticos de sales metálicas y disoluciones acuosas de los polímeros estudiados.

4.4.3. Estudio del proceso de ultrafiltración en modo discontinuo

En este modo de operación, se recircula la totalidad de la corriente rechazo al tanque de alimentación, mientras que la corriente permeado se conduce a otro tanque, provocando la concentración del alimento en los solutos retenidos con el tiempo (figura 4.10).

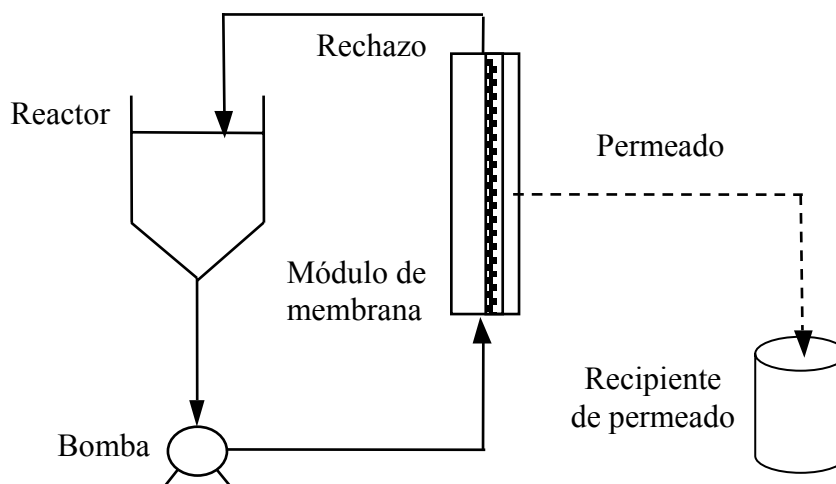


Figura 4.10. Esquema de una instalación que opera en modo discontinuo.

En cada experimento se preparan 2 litros de disolución y se termostatan en el reactor encamisado. A continuación, se hace pasar dicha disolución por el módulo de ultrafiltración sin aplicar diferencia de presión alguna para asegurar la completa mezcla y homogeneización de la misma, mientras que se ajusta el caudal de alimento y la presión transmembranal en los valores deseados con las válvulas correspondientes. Este proceso se realiza a recirculación total, y debe procurarse que no dure más de 10 minutos, puesto que durante este tiempo ya se produce ensuciamiento de la membrana.

Pasado este tiempo el cronómetro se pone a cero y la corriente permeado se desvía a un tanque exterior distinto al de alimentación, recirculando la corriente rechazo, y concentrando, por tanto, la disolución alimento. Cada 20 minutos se recogen muestras de 10 ml de permeado y de alimento, sobre las que se realizan análisis de carbono total para el polímero y de absorción atómica para el metal, en el caso de que la disolución de partida lo tuviera.

De este modo, se analiza la influencia del pH del medio sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal para disoluciones de diferente composición en polímero e ion metálico.

4.4.4. Estudio del proceso de ultrafiltración en modo semi-continuo

En este modo de operación, se repone el volumen de efluente tratado extraído a través de la corriente permeado mediante la adición continua de corriente alimento fresca (figura 4.11). De esta forma el volumen total del sistema permanece constante, así como la concentración de polímero quelante, lo cual minimiza los efectos perjudiciales del ensuciamiento y de la polarización por concentración. Sólo el metal se concentra como complejo, recordando el proceso al intercambio iónico y pudiéndose obtener representaciones gráficas de forma similar a una curva de rotura. Cuando se agota la capacidad del polímero comienza a salir metal libre por el permeado.

Se trata de un proceso semi-continuo, puesto que aunque se introduce continuamente disolución alimento, llegado un momento en que el sistema se satura en metal, debe pararse y comenzar la etapa de regeneración del polímero. Esta etapa consiste en la acidificación del reactor donde se encuentra el metal formando parte de los complejos, la puesta en marcha de la instalación y la reposición del volumen de permeado que abandona el sistema con una disolución ácida que proviene del tanque de alimentación. De esta forma el metal abandona el sistema en la corriente permeado y el polímero protonado permanece en el reactor para una nueva etapa de retención.

Se pueden diferenciar dos modos de operación dependiendo de que en el sistema se tenga uno o dos tipos de iones metálicos.

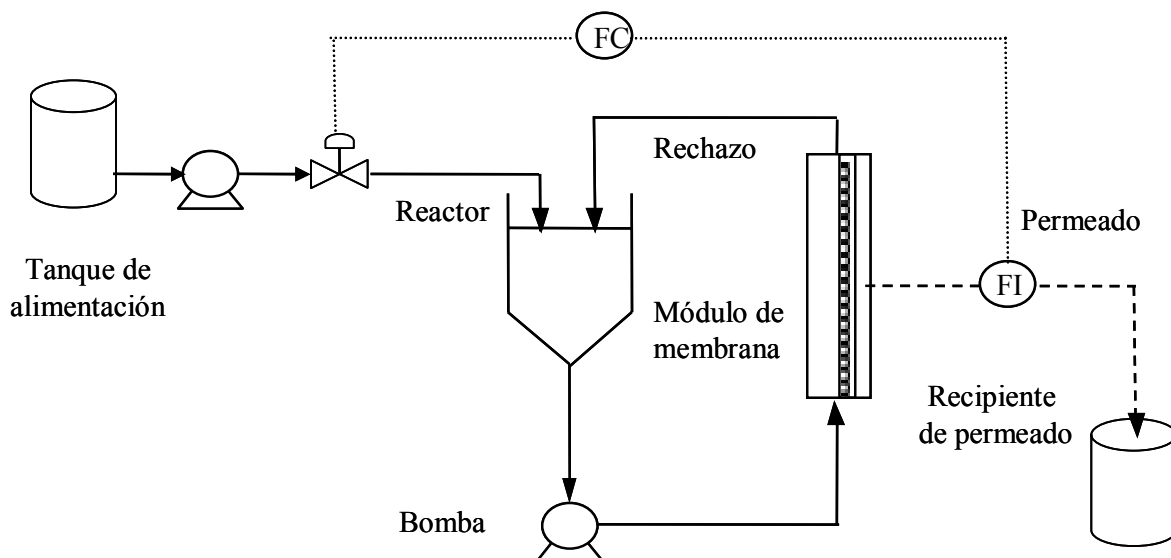


Figura 4.11. Esquema de una instalación que opera en semi-continuo.

i) Efluentes sintéticos con un ion metálico

En el caso de que la corriente a tratar contenga únicamente un tipo de ion metálico, el proceso cuenta con dos etapas:

- Retención del ion metálico, obteniéndose una corriente permeado libre de dicho ion, cumpliendo concentraciones de vertido.
- Regeneración del polímero, con objeto de reutilizarse en posteriores procesos de retención del metal, y obtención de una corriente permeado que únicamente contiene el ion metálico separado previamente.

En la etapa de retención se prepara un volumen de 2 litros de disolución del polímero quelante en el reactor, se ajusta su pH a un valor optimizado en experimentos a recirculación total, y se termostatiza. En el tanque de alimentación se prepara una disolución de la sal del ion metálico a retener con el mismo pH que el del reactor. Se pone en marcha el sistema, ajustando el caudal y la presión de trabajo. Gracias al sistema de control de caudales, se va alimentando un volumen de disolución a tratar desde el tanque al reactor equivalente al volumen de permeado tratado que abandona el

sistema. La operación se mantiene hasta que transcurre un tiempo de operación previsto (4 horas).

En la etapa de regeneración se toma la disolución resultante de la primera etapa, que contiene el polímero y el metal que ha formado complejo con el mismo, y se ajusta el pH al valor optimizado para la ruptura del complejo. En este caso, el tanque de alimentación contiene agua osmotizada que se encuentra a este mismo pH de ruptura del complejo. Tras termostatar el reactor, se pone en marcha el proceso, ajustándose el caudal de alimentación y la presión transmembranal. En este momento, se obtiene en el permeado una corriente enriquecida en ion metálico. Para mantener el volumen del sistema constante, gracias al sistema de control del caudal, se alimenta el mismo volumen de agua osmotizada al pH de ruptura del complejo. El tiempo de operación de la segunda etapa es de 8 horas.

ii) Efluentes sintéticos con dos iones metálicos

En la operación con mezclas de dos metales se distinguen tres etapas diferentes:

- a) Retención de ambos iones metálicos, obteniéndose una corriente permeado que cumple condiciones de vertido respecto a las concentraciones de ambos metales.
- b) Separación de los dos iones metálicos, al darse más fácilmente la ruptura de uno de los complejos. Se obtiene una corriente de permeado enriquecida en el metal que forma complejos más inestables con el polímero utilizado.
- c) Regeneración del polímero. Se obtiene un permeado enriquecido en el metal que forma complejos más estables con el polímero, que se protona y queda listo para reiniciar un nuevo ciclo de operación.

El procedimiento es muy similar al descrito para la operación con un único metal, con la diferencia de que la regeneración del polímero se hace en dos etapas:

primero se recoge el metal que forma complejos más inestables con el polímero estudiado y en la segunda etapa se recupera el segundo de los metales. En este caso el proceso de retención también tiene una duración de 4 horas.

El proceso de separación de los metales tiene una duración de 8 horas, y se realiza acidificando la disolución resultante de la primera etapa al valor de pH adecuado para que se rompa fundamentalmente uno de los complejos. Este valor de pH se selecciona en experimentos a recirculación total de manera que la diferencia entre los coeficientes de retención de ambos metales sea máxima. El agua osmotizada que proviene del tanque de alimentación también debe encontrarse a este valor de pH.

Por último, la regeneración se produce acidificando la disolución rechazo producida en la etapa anterior hasta un valor en el que también se haya roto el complejo más estable. En este caso, el tiempo de duración de la etapa es de 5 horas.

Tanto para el caso de un metal como de dos, se anotan los caudales de permeado que proporciona el controlador de caudal en intervalos de 20 minutos, y se toman muestras de 10 ml de alimento y de permeado para realizarles análisis de COT y de absorción atómica. Los caudales pueden transformarse fácilmente en flujos puesto que se conoce el área de filtración.

En los experimentos realizados en los modos de operación discontinuo y semi-continuo se usan disoluciones de cada uno de los polímeros previamente diafiltradas, con el objeto de conseguir coeficientes de rechazo de polímero superiores a 0,99. El proceso de diafiltración fue explicado en el capítulo de Introducción.

4.4.5. Estudio del proceso de ultrafiltración a escala piloto

Los experimentos llevados a cabo en la instalación de escala piloto son realizados en dos modos de operación diferentes. Al principio se realizan experimentos en modo recirculación total para caracterizar la hidrodinámica de la membrana, y posteriormente, se llevan a cabo experimentos en modo discontinuo para comprobar el

correcto cambio de escala de los resultados respecto a los experimentos equivalentes de laboratorio.

En los experimentos a **recirculación total** se cargan 100 litros de la disolución a estudiar en el tanque de alimentación. Se trata de disoluciones cada vez más complejas en su composición: agua osmotizada, disolución de nitrato sódico, disoluciones de sal de cadmio (II) y disoluciones de Colloid 208. Se ponen en marcha las dos bombas de las que consta la planta, y mediante las válvulas de salida de sendas bombas se ajusta el caudal de alimentación de trabajo (medido en el caudalímetro correspondiente) y una presión transmembranal de 1 bar. En estas condiciones de trabajo, el permeado es devuelto al tanque de alimentación, no variando el volumen del sistema con el tiempo. Se dejan transcurrir 30 minutos para que el fluido se caliente por acción de las bombas y de la fricción con las conducciones de la instalación. Cuando esta temperatura alcanza 50 °C se abre el grifo que suministra agua al cambiador de calor para mantener la temperatura en dicho valor. A continuación, se toman 20 ml de muestra de alimento y permeado, y se anota el caudal de permeado suministrado por el caudalímetro correspondiente.

Inmediatamente después se incrementa la presión transmembranal a 2 bares, se esperan 30 minutos y se repite todo el proceso anterior. Así se opera en el intervalo de presiones 1-5 bares.

Cuando se aplica el modo de **operación en discontinuo**, una vez establecidos el caudal y la presión transmembranal de trabajo, se desvía la corriente de permeado generada a un recipiente independiente del tanque de alimentación. Se toma dicho momento como instante inicial para contabilizar el tiempo de operación. Es importante que el tiempo dedicado en ajustar el caudal, la presión y la temperatura de trabajo sea el menor posible. Para este instante inicial se anota el caudal de permeado y se toman 20 ml de muestra de alimento y permeado. Se repite esta acción cada 20 minutos. Según avanza el tiempo de operación se produce la concentración de los solutos retenidos en el tanque. El proceso termina cuando se ha extraído aproximadamente un 75 % del contenido del tanque de alimentación (75 litros), que suele coincidir con la cuarta hora de operación. En esta etapa se ensayan disoluciones de polímero y metal a diferentes valores de pH previamente estudiados en la instalación de laboratorio.

4.4.6. Procedimiento de lavado de la membrana cerámica

Tras cada uno de los experimentos realizados según los procedimientos indicados en apartados anteriores, se procede a la limpieza de las membranas debido a su ensuciamiento y al descenso observado en los flujos. Estos procesos de lavado suelen combinar condiciones extremas de pH con temperaturas moderadamente elevadas. Todos ellos suelen comenzar con un aclarado de la instalación, continúan con un lavado básico, un nuevo aclarado, un lavado ácido y un aclarado final. El último paso consiste en la comprobación de los flujos de permeado. El procedimiento de lavado seguido se indica en la tabla 4.5, y es semejante tanto para las instalaciones de laboratorio como para la de escala piloto.

Tabla 4.5. Procedimiento de lavado de la membrana cerámica de ultrafiltración.

Etapas	Desarrollo de secuencias	Reactivos	Concentración	T (°C)	t (min)	ΔP (bar)	Reciclado	Envío a sumidero
A	Prelavado	Agua	*	15-50		0		Sí
B	Lavado básico	NaOH	5 g/l	75	30	2-3	Sí	
C	Vaciado del módulo	Agua	*	15-50		0		Sí
D	Aclarado	Agua	*	15-50		2-3		Sí
E	Lavado ácido	HNO ₃ 65%	3 ml/l	55	20	3-4	Sí	
F	Vaciado del módulo	Agua	*	15-50		0		Sí
G	Aclarado	Agua	*	15-50		2-3		Sí
H	Verificación del flujo de permeado	Agua	*	25		2-4	Sí	

5. Discusión de resultados

5.1. Caracterización de los equilibrios de disociación y de formación de complejos

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS EQUILIBRIOS DE DISOCIACIÓN Y DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

La estabilidad de los complejos formados entre los polímeros solubles en agua y los iones metálicos viene determinada por los valores de sus respectivas constantes de formación de complejos.

El estudio de los equilibrios de formación de los complejos polímero-metal resulta de especial importancia para poder interpretar y modelar los procesos de ultrafiltración facilitada con polímeros solubles en agua.

La formación de los complejos entre los grupos carboxílicos de los polímeros, objeto de este estudio, y los iones metálicos está muy influenciada por el pH del medio, puesto que se dan reacciones competitivas entre dichos iones y los protones por los grupos funcionales del polímero. De este modo, la formación de los complejos estará especialmente favorecida cuando estos grupos funcionales estén disociados en su forma carboxilato.

La caracterización de los equilibrios de formación de los complejos polímero-metal requiere de un estudio previo de las propiedades ácido-base de los polímeros. Ambas investigaciones se han realizado mediante métodos analíticos basados en valoraciones potenciométricas, una técnica muy habitual en este tipo de estudios.

5.1.1. Medidas de constantes de disociación de los polímeros

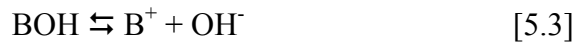
5.1.1.1. Generalidades

Los polímeros estudiados han sido el ácido poliacrílico y dos poliacrilatos sódicos, uno de grado analítico y otro industrial (*Colloid 208*). El procedimiento analítico es genérico para los tres, puesto que los poliacrilatos sódicos son analizados como ácido poliacrílico, tras añadir a la disolución problema un exceso de ácido nítrico.

Durante el proceso de valoración potenciométrica de un polielectrolito ácido, como el ácido poliacrílico (en adelante representado como AH), el valor de su grado de disociación α_a puede ser calculado a partir de las curvas de titración (pH frente a volumen de agente valorante añadido) y viene expresado por la ecuación:

$$\alpha_a = \frac{[A^-]}{C_A} \quad [5.1]$$

En esta ecuación, C_A es la concentración analítica de polielectrolito y $[A^-]$ es la concentración de polielectrolito disociado, que puede calcularse teniendo en cuenta las reacciones que tienen lugar en el medio:



En estos equilibrios H^+ son los protones, BOH la especie básica valorante, B^+ el catión producido por la disociación de este agente valorante y OH^- los aniones hidroxilo.

La concentración de polímero disociado se puede obtener mediante un balance de cargas:

$$[A^-] + [OH^-] = [B^+] + [H^+] \quad [5.5]$$

$$[A^-] = [B^+] + [H^+] - [OH^-] \quad [5.6]$$

Teniendo en cuenta la expresión [5.7], para la concentración total de polímero, la concentración de polímero sin disociar puede determinarse mediante la ecuación [5.8]:

$$C_A = [AH] + [A^-] \quad [5.7]$$

$$[AH] = C_A - [A^-] \quad [5.8]$$

Sustituyendo [5.6] en la expresión [5.1]:

$$\alpha_a = \frac{[B^+] + [H^+] - [OH^-]}{C_A} \quad [5.9]$$

En esta expresión, $[B^+]$ es la concentración de agente valorante en la muestra valorada, $[H^+]$ es la concentración de protones en el medio y vendrá dada por el pH, $[OH^-]$ es la concentración de aniones hidroxilo, obtenida mediante constante de autodisociación del agua, y C_A es la concentración total inicial de polímero.

Además, al tratarse el PAA de un polielectrolito ácido débil, éste puede ser caracterizado por una ecuación empírica del tipo Henderson-Hasselbalch (Yamashita y col., 1.979; Kobayashi y col., 1.987; Morlay y col., 1.998; Mouginot y col., 2.000; Tomida y col., 2.001):

$$pH = pK_a + n \cdot \log \frac{\alpha_a}{1 - \alpha_a} \quad [5.10]$$

En esta ecuación pK_a es el cologaritmo de la constante aparente de disociación cuando $\alpha_a = 0,5$ y n es una constante empírica representativa de las fuerzas intramoleculares electrostáticas del polielectrolito y cuyo valor será siempre superior a 1 y habitualmente cercano a 2 (Morlay y col., 1.998; Morlay y col., 1.999).

Por tanto, para obtener el valor de los parámetros pK_a y n basta con realizar una valoración potenciométrica del polímero, y hacer posteriormente una regresión lineal por mínimos cuadrados de los datos de pH y del logaritmo de $[\alpha_a / (1 - \alpha_a)]$.

También es posible calcular la constante de disociación aparente (K_a^H) del polímero y su dependencia con el pH mediante la siguiente ecuación obtenida a partir de la reacción [5.2]:

$$K_a^H = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[AH]} \quad [5.11]$$

siendo $[AH]$ la concentración de polielectrolito sin dissociar en cada instante:

$$[AH] = C_A - [A^-] = C_A \cdot (1 - \alpha_a) \quad [5.12]$$

El proceso de cálculo puede resumirse tal y como se indica en la figura 5.1:

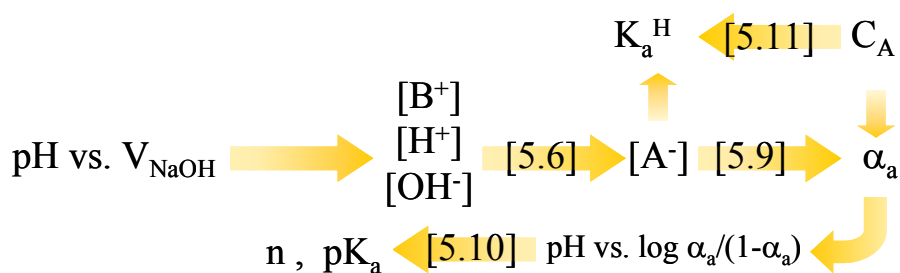


Figura 5.1. Procedimiento de cálculo de las propiedades ácido-base del polímero.

5.1.1.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro de los objetivos generales de esta tesis, en este apartado se estudia la influencia de ciertas variables operativas (tipo de polímero, peso molecular del polímero, fuerza iónica y temperatura) sobre las propiedades ácido-base de los polímeros solubles en agua que más tarde se utilizarán en los procesos de ultrafiltración.

Para lograr este objetivo se realizan valoraciones potenciométricas de diferentes disoluciones de polímero y se les aplica el tratamiento matemático descrito en el apartado 5.1.1.1. De este modo, se calculan los parámetros de la ecuación del tipo Henderson-Hasselbach (ecuación [5.10]) y se determinan las constantes aparentes de disociación en función del pH del medio (ecuación [5.11]).

Para llevar a cabo estos estudios potenciométricos se utiliza el titrador con dosificador automático y electrodo combinado de vidrio descrito en el apartado 4.2.1 de la presente memoria. Asimismo, en cada uno de los experimentos se ha seguido el procedimiento operativo detallado en el apartado 4.4.1. Las condiciones experimentales

estudiadas en cada uno de los experimentos se detallan, por series de experimentos, en las tablas 5.1 a 5.3.

Tabla 5.1. Estudio potenciométrico de las propiedades ácido-base de disoluciones de PAA, M_w 250.000 g/mol.

Ensayo n°	C_A (mM)	[NaNO ₃] (M)	T (°C)	ΔV (ml)	Δt (s)
E-01	5	0,2	25	0,05	120
E-02	5	0,5	25	0,05	120
E-03	5	1,0	25	0,05	120
E-04	5	0,15	50	0,05	120

Tabla 5.2. Estudio potenciométrico de las propiedades ácido-base de disoluciones de PAASS, M_w 30.000 g/mol.

Ensayo n°	C_A (mM)	[NaNO ₃] (M)	T (°C)	ΔV (ml)	Δt (s)
E-05*	5,3	0,2	25	0,05	120
E-06*	5,3	0,2	50	0,05	120

* Se añaden previamente 3 ml HNO₃ 0,1 N al vaso de análisis.

Tabla 5.3. Estudio potenciométrico de las propiedades ácido-base de disoluciones de Colloid 208, M_w 50.000 g/mol.

Ensayo n°	C_A (mM)	[NaNO ₃] (M)	T (°C)	ΔV (ml)	Δt (s)
E-07*	5,3	0,2	25	0,05	120
E-08*	5,3	0,2	50	0,05	120

* Se añaden previamente 3 ml HNO₃ 0,1 N al vaso de análisis.

5.1.1.3. Discusión de resultados

i) Ácido poliacrílico

En la figura 5.2 aparecen las curvas de valoración correspondientes a tres disoluciones de ácido poliacrílico de concentración 5 mM, con fuerzas iónicas comprendidas entre 0,2 y 1 M en NaNO₃, utilizando como agente valorante NaOH 0,1 N.

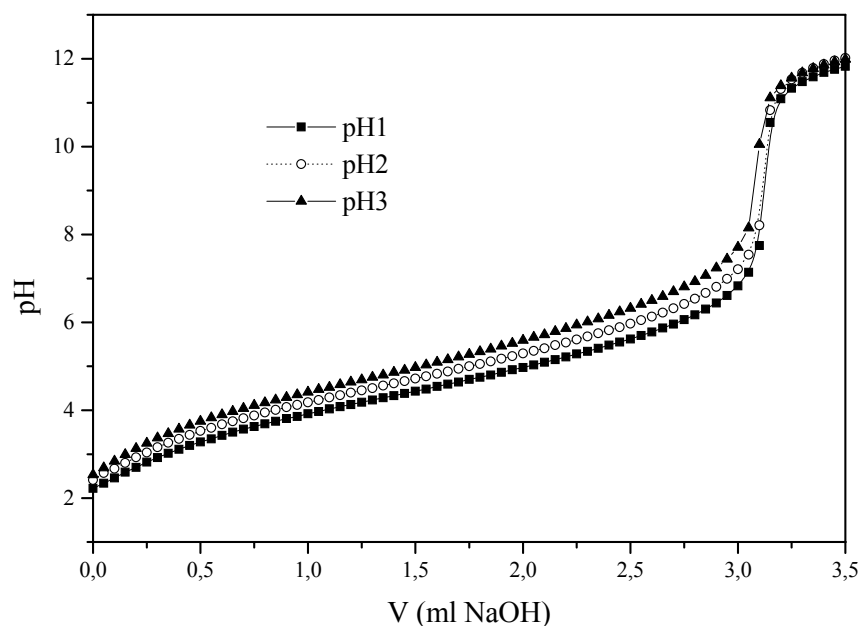


Figura 5.2. Curvas de valoración de disoluciones de PAA 5 mM con diferente fuerza iónica, utilizando como agente valorante NaOH 0,1 N.

Siguiendo el procedimiento de cálculo expuesto en el apartado 5.1.1.1, se puede hallar el grado de disociación (α_a) del polielectrolito en cada momento de la valoración potenciométrica (ecuación [5.9]). A continuación, se realiza una regresión lineal por mínimos cuadrados de los valores de pH y del logaritmo de $\alpha_a/(1 - \alpha_a)$ para cada instante de la valoración.

A modo de ejemplo, en la figura 5.3 se indica el caso concreto de fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 . En todos los casos se observa una correlación muy buena de los datos. De la pendiente y de la ordenada en el origen de las representaciones pueden obtenerse los parámetros n y pK_a de la ecuación tipo Henderson-Hasselbach. En la tabla 5.4 se muestran los valores de estos parámetros para las tres fuerzas iónicas estudiadas. Además, se incluyen resultados obtenidos con el mismo polímero aparecidos en bibliografía.

Los resultados experimentales de pK_a y n son coherentes con los aparecidos en bibliografía. Además, se aprecia un descenso de ambos parámetros al aumentar la fuerza iónica de la disolución, una de las tendencias observadas en bibliografía (Gregor y col., 1.954; McLaren y col., 1.967; Morlay y col., 1.998). El parámetro n depende del campo

eléctrico que rodea a la macromolécula, que variará a medida que cambie la fuerza iónica del medio. A baja fuerza iónica, un electrolito se comporta como tal (con valores de n más próximos a 2), mientras que conforme aumenta la fuerza iónica, su comportamiento va siendo más parecido al de un ácido débil simple (n tendiendo a 1) (McLaren y col., 1.967; Brewer, 1.980; Buffle, 1.988).

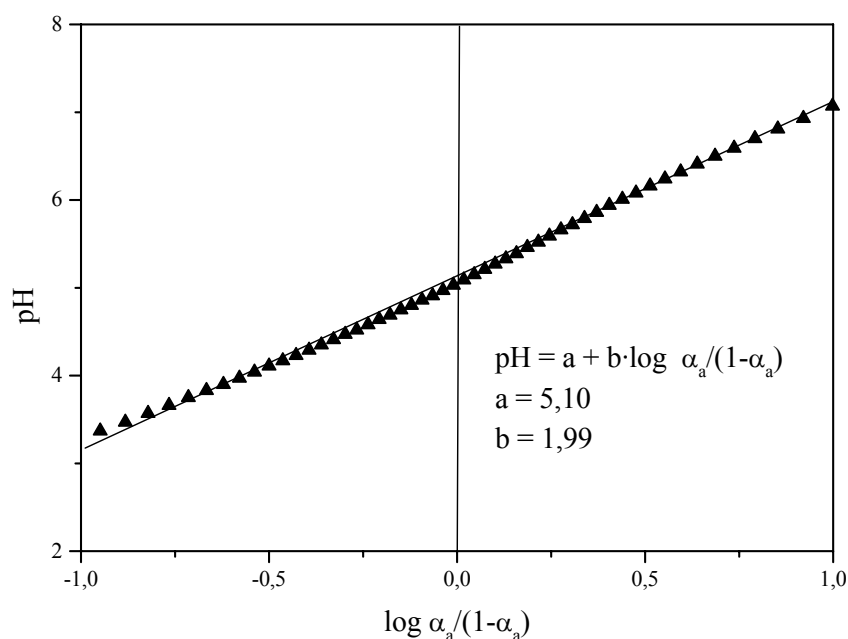


Figura 5.3. Representación del pH frente al $\log \alpha_a/(1 - \alpha_a)$ para la valoración de una disolución de PAA 5 mM con fuerza iónica 0,2 M NaNO_3 .

Tabla 5.4. Parámetros de la ecuación tipo Henderson-Hasselbach para el PAA a 25 °C.

Fuente	$[\text{NaNO}_3]$ (M)	pK_a	n
E-01	0,2	5,10	1,99
E-02	0,5	4,82	1,87
E-03	1,0	4,50	1,80
Gregor y col. (1.954)	0,2	4,91	1,69
Morlay y col. (1.998)	0,1	5,50	2,05

Conociendo el grado de disociación del polímero (α_a) y el pH, gracias a la ecuación [5.11] se puede calcular la constante de disociación aparente en cada momento (K_a^{H}). Para cada valor de la fuerza iónica se puede hacer una representación de pK_a^{H}

respecto del pH que será de utilidad, posteriormente, para calcular el valor de la constante de formación de los complejos PAA-metal. Una de estas curvas, concretamente para un valor de fuerza iónica igual a 0,2 M en NaNO_3 , se muestra en la figura 5.4.

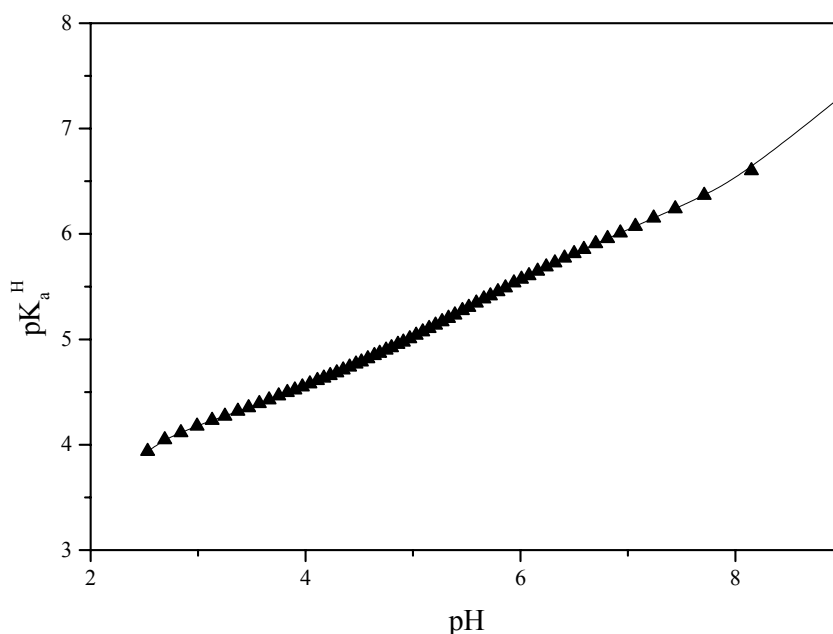


Figura 5.4. Representación de pK_a^{H} respecto del pH para la valoración potenciométrica de una disolución 5 mM de PAA y fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 .

Se observa una variación de la constante de disociación aparente pK_a^{H} respecto del pH, típica de un polielectrolito. Durante la disociación del PAA, los grupos carboxílicos que se van ionizando (para dar lugar a grupos carboxilatos) inducen fuerzas de atracción electrostática hacia los protones que todavía están unidos a los grupos carboxílicos no ionizados. Como consecuencia de esta circunstancia, la desprotonación de los grupos funcionales depende del grado de disociación de todos los grupos funcionales de la molécula. En este sentido, conforme aumenta α_a , los protones que permanecen en el polielectrolito son cada vez menos móviles, lo que provoca un continuo descenso en la acidez del polímero conforme aumenta el pH.

Con el objeto de medir la constante de disociación del ácido poliacrílico en condiciones de temperatura diferente, se realizaron valoraciones potenciométricas de disoluciones de PAA de concentración 5 mM y con una fuerza iónica de 0,15 M en

NaNO₃ a una temperatura de 50 °C. No se trata de un análisis en profundidad de esta influencia, dado que la variación en la temperatura es pequeña. La curva correspondiente a esta valoración es la figura 5.5.

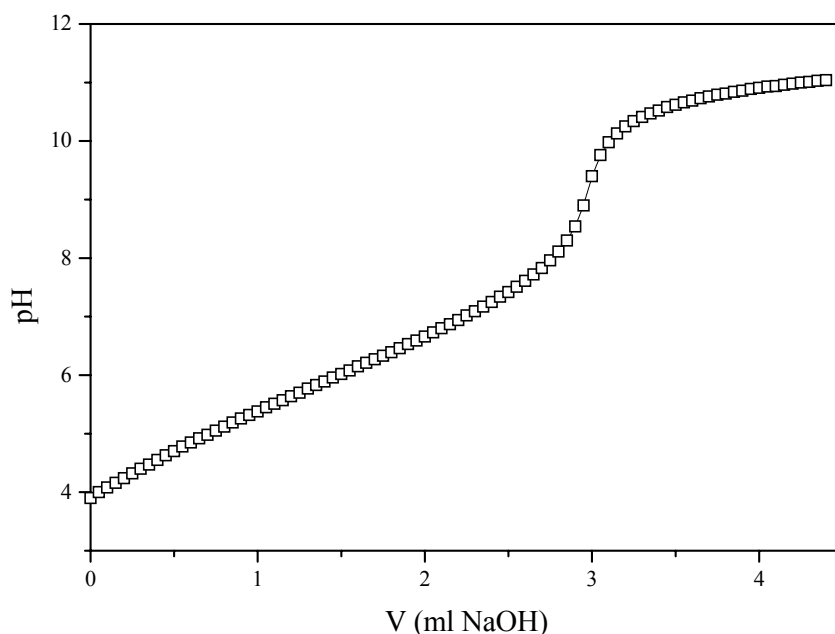


Figura 5.5. Curva de valoración de una muestra de PAA 5 mM, con fuerza iónica 0,15 M en NaNO₃, y a 50 °C, utilizando como agente valorante NaOH 0,1 N.

Realizando los mismos cálculos que en el apartado anterior, se obtiene la figura 5.6, pH frente al logaritmo $\alpha_a/(1 - \alpha_a)$. Los valores de pK_a y de n obtenidos se indican en la tabla 5.5.

Tabla 5.5. Parámetros de la ecuación tipo Henderson-Hasselbach para el PAA a 50 °C.

Fuente	[NaNO ₃] (M)	pK _a	n
E-04	0,15	5,87	2,20

Los valores experimentales de pK_a y n para el ácido poliacrílico a 50 °C no pueden compararse con datos bibliográficos, pero sí con los obtenidos previamente a 25 °C (tabla 5.4). Puede observarse un ligero descenso en el carácter ácido del polielectrolito (aumento de pK_a) al aumentar la temperatura. Este fenómeno es difícil de explicar porque la variación de temperatura también provoca cambios conformacionales en la estructura del polímero.

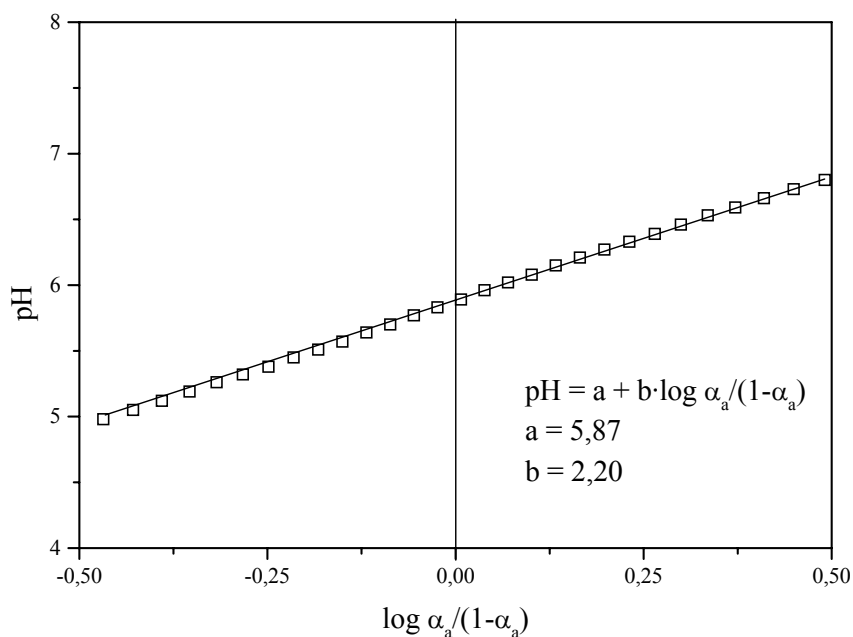


Figura 5.6. Representación del pH frente al $\log \alpha_a/(1-\alpha_a)$ para PAA 5 mM 0,15 M NaNO₃ y 50°C.

ii) Poliacrilato sódico

Puesto que otro de los polímeros que se utilizará posteriormente en los experimentos de ultrafiltración será el poliacrilato sódico de M_w 30.000 g/mol, se determinó, también, su constante de disociación. La manera más sencilla de valorar esta sal de ácido débil consiste en añadir un exceso de ácido nítrico para posteriormente valorar el polímero en forma de ácido poliacrílico. De este modo, se estudia la influencia del peso molecular en las propiedades ácido-base del polímero (el ácido poliacrílico utilizado en el apartado anterior tenía un peso molecular de 250.000 g/mol). En la tabla 5.6 se muestran los resultados de los parámetros de la ecuación tipo Henderson-Hasselbach para este polímero a las dos temperaturas de trabajo.

Se observan valores de pK_a y n más elevados que para el polímero con peso molecular 250.000 g/mol. Aunque la mayor parte de la bibliografía se centra en el estudio de ácidos poliacrílicos de alto peso molecular (de $2,5 \cdot 10^5$ a $3 \cdot 10^6$ g/mol), en artículos aislados aparecen ácidos poliacrílicos de bajo peso molecular (30.000 g/mol) (Gregor y col., 1.954). Los valores de pK_a y n en este artículo son del orden de los

valores obtenidos en este trabajo, y en ambos casos, superiores a los de polímeros de peso molecular más elevados.

Tabla 5.6. Parámetros de la ecuación tipo Henderson-Hasselbach para el PAASS a 25 y 50 °C.

Fuente	T (°C)	pK _a	n
E-05	25	5,66	2,22
E-06	50	6,21	2,77
Gregor y col. (1.954)	25	5,92	2,0

En el caso de una temperatura de 50 °C, vuelven a obtenerse valores de pK_a y n superiores a los correspondientes del PAA a dicha temperatura, y a su vez superiores también a los obtenidos para el poliacrilato sódico a 25 °C. Se vuelven a cumplir las dos tendencias observadas en bibliografía, es decir, un aumento de estos parámetros con un incremento de la temperatura y con un descenso del peso molecular del polielectrolito.

iii) Colloid 208

Tras aplicar la misma metodología a la disolución de Colloid 208, se obtiene en primer lugar la curva de valoración, y a partir de ella una representación de pH frente al logaritmo de $\alpha_a/(1-\alpha_a)$. De este modo, se obtienen los valores de pK_a y de n, tabla 5.7, para temperaturas de 25 y 50 °C.

Tabla 5.7. Parámetros de la ecuación tipo Henderson-Hasselbach para el Colloid a 25 y 50 °C.

Fuente	T (°C)	pK _a	n
E-07	25	6,32	3,32
E-08	50	6,72	3,68

Atendiendo a estos resultados, se puede concluir que este polímero de grado industrial, una vez convertido en ácido poliacrílico, tiene un carácter ácido ligeramente menor que el poliacrilato sódico de grado analítico.

En referencia a los resultados obtenidos a 50 °C, vuelve a apreciarse un ligero descenso en la acidez en relación con la que posee a 25 °C.

5.1.1.4. Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos mediante valoraciones potenciométricas de distintos polielectrolitos permite establecer las siguientes conclusiones:

1. Se ha reproducido satisfactoriamente el método analítico propuesto en bibliografía para la caracterización ácido-base de varios polielectrolitos: ácido poliacrílico, poliacrilato sódico y Colloid 208.
2. Aplicando una ecuación tipo Henderson-Hasselbach, se ha observado un aumento de la acidez de estos polielectrolitos cuando se aumenta la fuerza iónica del medio o se disminuye el peso molecular del polímero. Asimismo, se observa un ligero descenso en el carácter ácido del polielectrolito al aumentar la temperatura.
3. Se ha constatado que el poliacrilato sódico y el Colloid 208 tienen características ácido-base semejantes.

5.1.2. Medida de las constantes de formación de los complejos polímero-metal

5.1.2.1. Generalidades

Una vez que se han determinado las propiedades ácido-base de los polielectrolitos estudiados, se pueden utilizar los valores de las constantes de disociación para calcular las constantes de formación de los complejos de dichos polielectrolitos y diferentes metales.

El procedimiento utilizado se basa en la realización de valoraciones potenciométricas de mezclas de polímero y metal, y en la aplicación, a los resultados

obtenidos, del método de *Bjerrum* modificado (Morlay y col., 1.998; Morlay y col., 1.999; Pérez, 2.004).

Para aplicar este método es necesario realizar dos series de experimentos, en los que se valora potenciométricamente una disolución de polímero sin metal y otra con metal.

A los experimentos en ausencia de metal se les aplica el tratamiento mencionado en el apartado anterior (ecuación [5.11]). A continuación, se realiza una representación de pK_a^H frente a pH.

En los experimentos equivalentes con metal se calcula el valor del grado de disociación (α_m) de la misma forma que en los experimentos sin metal (ecuación [5.9]), procediendo a continuación a la representación del pH frente a α_m .

Este método considera una serie de reacciones sucesivas de formación de complejos con distinto grado de coordinación (se omiten las cargas):



en las que los iones metálicos compiten con los protones para reaccionar con los grupos funcionales del polímero. Los equilibrios están representados por una serie de constantes sucesivas de formación de complejos (b_r), tal que:

$$b_r = \frac{[MA_r] \cdot [H^+]}{[MA_{r-1}] \cdot [AH]} \quad [5.16]$$

El valor medio de coordinación de los complejos formados (\bar{r}) se estima mediante la expresión:

$$\bar{r} = \frac{\sum r \cdot [MA_r]}{C_M} = \frac{C_A - [AH] - [A^-]}{C_M} \quad [5.17]$$

Según esta expresión, el valor medio de coordinación será la relación entre la concentración de ligando que está formando complejo y la concentración total de metal disponible (C_M). La concentración $[AH]$ de polímero sin disociar puede calcularse con la expresión [5.12] y la concentración de ácido disociado $[A^-]$ se calcula a partir de la expresión [5.11] como:

$$[A^-] = K_a^H \cdot [AH] / [H^+] \quad [5.18]$$

El valor de K_a^H para cada valor de pH, se puede determinar a partir de la curva pK_a^H frente a pH obtenida para el experimento equivalente sin metal.

Si se conoce \bar{r} para cada valor del pH, en los casos concretos en que $\bar{r}=0,5$ y $1,5$ (correspondientes a estequiometrías con $0 < r < 1$ y $1 < r < 2$, respectivamente), se cumple que $[MA_r] / [MA_{r-1}] = 1$, y la expresión [5.16] queda simplificada a:

$$b_r = [H^+] / [AH] \quad [5.19]$$

A partir de la ecuación [5.19], se cumple, también, que:

$$\log b_r = -\log([AH] / [H^+]) \quad [5.20]$$

Si se representa \bar{r} frente al cologaritmo de $([AH] / [H^+])$, se pueden determinar los valores del cologaritmo de $([AH] / [H^+])$ correspondientes a $\bar{r}=0,5$ y $1,5$, y con éstos, los logaritmos de b_1 y b_2 , respectivamente.

A continuación, las constantes de formación de complejos propiamente dichas, es decir, sin tener en cuenta la participación de los protones, se calculan mediante la expresión:

$$K_i = b_r / K_a^H \quad [5.21]$$

donde K_a^H será la correspondiente al pH al cual \bar{r} toma los valores 0,5 ó 1,5 según el caso. Una vez obtenidas estas constantes se calcula la constante global de formación de complejos, considerando la participación de coordinaciones superiores a 2 de escasa importancia (Morlay y col., 1.998), y que será:

$$\beta_{102} = K_1 \cdot K_2 \quad [5.22]$$

No se consideró la coordinación 3:1 por varias razones:

- por la escasa probabilidad de que tres sitios activos (grupos carboxílicos) no vecinos de la cadena polimérica puedan formar complejos del tipo MA_3 ;
- por la incertidumbre acerca del mecanismo de enlace entre tres sitios activos vecinos con el mismo ion metálico, que sólo se da en sistemas de ligandos sencillos y con elevadísima concentración de éstos;
- por los efectos estéricos que impiden que la macromolécula forme complejos de alto número de coordinación;
- por la baja concentración de polímero utilizada en los experimentos, que hace poco probables los enlaces entre polímeros a través de un ion metálico.

El proceso de cálculo se resume en la figura 5.7:

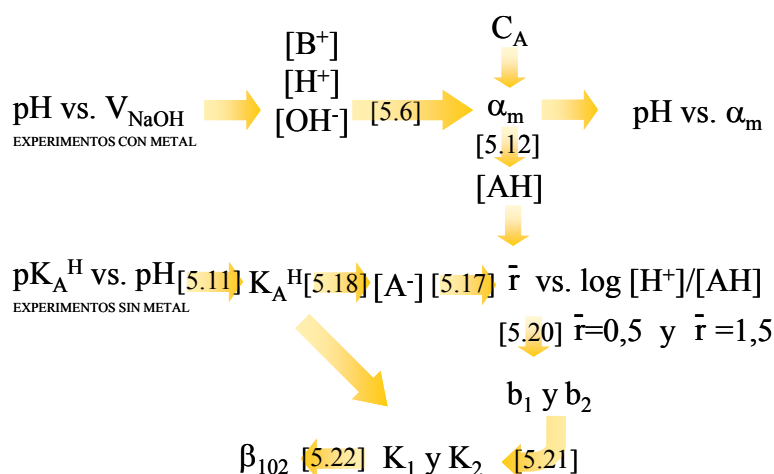


Figura 5.7. Procedimiento de cálculo de las constantes de formación de complejos mediante potenciometrías.

5.1.2.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro de los objetivos generales de esta tesis, en este apartado se calculan las constantes de formación de los complejos constituidos por los polímeros solubles en agua y diferentes iones metálicos, y se analiza la influencia que la temperatura y la relación entre las concentraciones de polímero y metal pueda tener sobre el valor de estas constantes.

Para expresar esta relación de concentraciones se define una nueva variable denominada relación de concentraciones molares, que se puede calcular como:

$$R = \frac{C_A}{C_M} \quad [5.23]$$

siendo C_A y C_M las concentraciones totales (expresadas en mol/l) de polímero y metal, respectivamente, en la disolución que se va a someter a valoración potenciométrica.

En la primera serie de experimentos se miden las constantes de formación de los complejos de ácido poliacrílico y los cuatro iones metálicos estudiados en condiciones de operación similares a estudios realizados por Morlay (1.998 y 1.999), con el fin demostrar la reproducibilidad del método analítico utilizado. Además, de este modo puede establecerse un orden de los iones metálicos en cuanto a la afinidad que éstos tienen por el polímero soluble en agua utilizado. A continuación, se realizan las mismas medidas a 50 °C, temperatura de trabajo en la mayor parte de los experimentos de ultrafiltración, con el objeto de analizar la pérdida de estabilidad de los complejos con la temperatura. Los valores de las constantes obtenidos a 50 °C serán de especial utilidad en la interpretación y modelización de los procesos de ultrafiltración.

Las condiciones experimentales de las valoraciones potenciométricas llevadas a cabo se detallan en la tabla 5.8.

Tabla 5.8. Estudio potenciométrico de las constantes de formación de complejos PAA-Me.

Ensayo n°	C _A (mM)	Metal	C _M (mM)	R	[NaNO ₃] (M)	T (°C)	ΔV (ml)	Δt (s)
F-01	5	Cu (II)	0,82	6,1	0,2	25	0,05	600
F-02	5	Cu (II)	1,39	3,6	0,2	25	0,05	600
F-03	5	Ni (II)	0,91	5,5	0,2	25	0,05	600
F-04	5	Ni (II)	1,67	3	0,2	25	0,05	600
F-05	5	Ni (II)	0,91	5,5	0,2	50	0,05	600
F-06	5	Ni (II)	1,67	3	0,2	50	0,05	600
F-07	13,9	Cd (II)	0,44	31,5	0,15	25	0,05	600
F-08	13,9	Cd (II)	0,44	31,5	0,15	50	0,05	600
F-09	5,56	Pb (II)	1,0	5,5	0,15	25	0,05	600
F-10	5,56	Pb (II)	1,0	5,5	0,15	50	0,05	600
F-11	13,9	Pb (II)	0,24	58,1	0,15	50	0,05	600

A continuación, se determinaron las constantes de formación del complejo formado por poliacrilato sódico y cobre, y el formado por Colloid 208 y cadmio. No se analiza la estabilidad del resto de complejos que estos polímeros forman con otros iones metálicos, al no haberse realizado experimentos de ultrafiltración con sistemas diferentes a estos dos mencionados.

Las condiciones experimentales de estas valoraciones potenciométricas se detallan en las tablas 5.9 y 5.10.

Tabla 5.9. Estudio potenciométrico de las constantes de formación del complejo PAASS-Cu (II).

Ensayo n°	C _A (mM)	C _M (mM)	R	[NaNO ₃] (M)	T (°C)	ΔV (ml)	Δt (s)
F-12*	5,3	0,88	6	0,15	25	0,05	600
F-13*	5,3	0,88	6	0,15	50	0,05	600

* Se añaden previamente 3 ml HNO₃ 0,1 N al vaso de análisis.

Tabla 5.10. Estudio potenciométrico de las constantes de formación del complejo Colloid 208-Cd (II).

Ensayo n°	C _A (mM)	C _M (mM)	R	[NaNO ₃] (M)	T (°C)	ΔV (ml)	Δt (s)
F-14*	5,3	0,88	6	0,2	25	0,05	600
F-15*	5,3	0,88	6	0,2	50	0,05	600

* Se añaden previamente 3 ml HNO₃ 0,1 N al vaso de análisis.

5.1.2.3. Discusión de resultados

i) PAA-metal

En este apartado se calculan las constantes de formación de los complejos del ácido poliacrílico y los cuatro iones metálicos estudiados: cobre, níquel, cadmio y plomo. Este estudio se hace para dos temperaturas diferentes y para varias relaciones de concentraciones molares de polímero y metal (R).

Constantes de formación de los complejos PAA-Cu(II)

La figura 5.8 muestra las curvas de valoración para disoluciones de PAA 5 mM y fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 , en ausencia y presencia de cobre, para relaciones de concentraciones molares $R=6,1$ y $R=3,6$ utilizando como agente valorante NaOH 0,1 N.

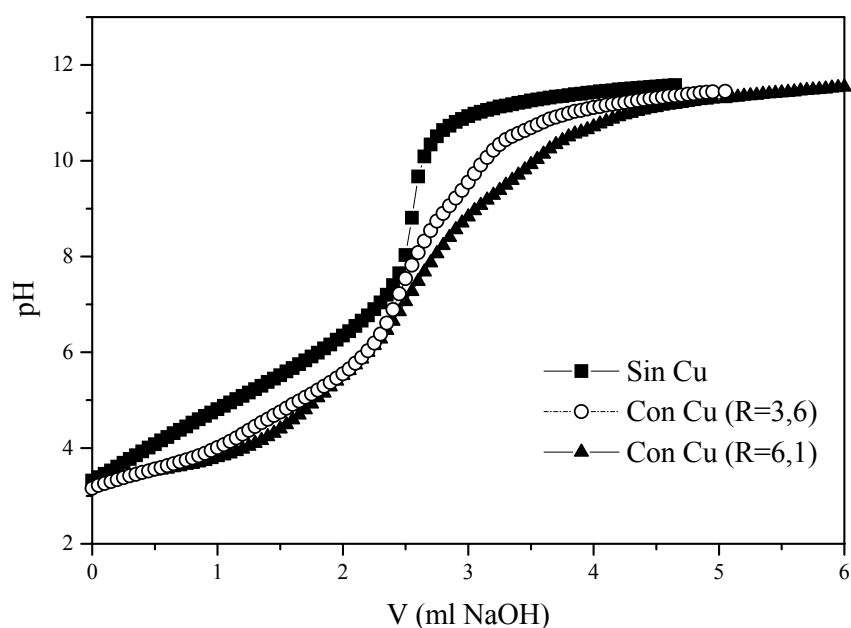


Figura 5.8. Curvas de valoración de disoluciones de PAA 5 mM, fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 , en ausencia y presencia de cobre ($R=3,6$ y $R=6,1$).

Con el objeto de conocer la concentración de polímero disociado en cada momento, el grado de disociación del polímero en presencia del metal (α_m) se calcula de la misma manera que en los experimentos realizados en ausencia del mismo. En la figura 5.9 aparece representada la variación del pH con el grado de disociación α_m .

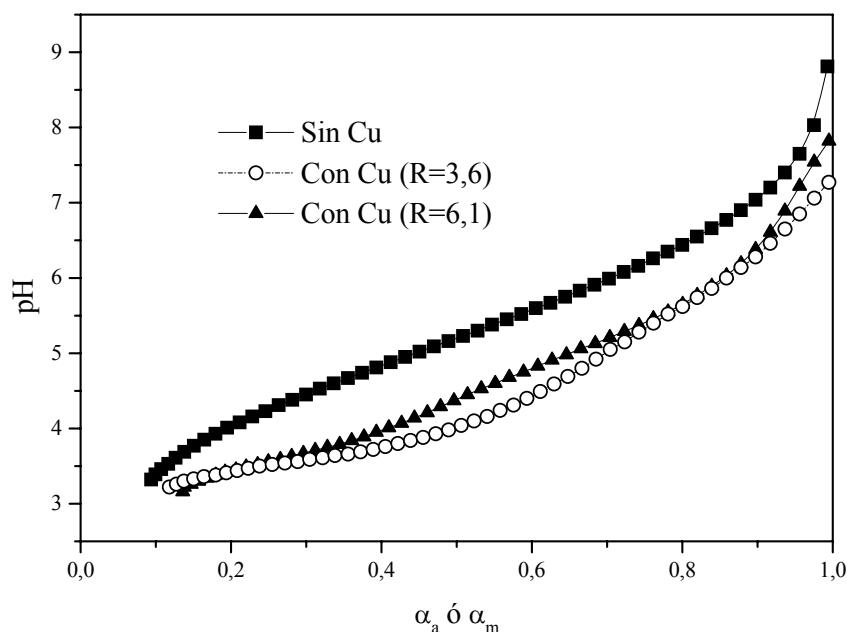


Figura 5.9. Representación de pH frente a α_a ó α_m de disoluciones de PAA 5 mM, fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 , en ausencia y presencia de cobre ($R=3,6$ y $R=6,1$).

En primer lugar, si se compara la curva de valoración obtenida en ausencia de metal y las obtenidas en presencia de cobre (figura 5.8), se aprecia cómo éstas muestran una liberación adicional de protones desde el polímero al medio por formación de los complejos. Por tanto, para cualquier pH dentro de la zona de formación de complejos, el grado de disociación del polímero en presencia del metal (α_m) es superior al correspondiente en ausencia del mismo (α_a) (figura 5.9). Así, durante la titración potenciométrica de los sistemas PAA-metal, existen reacciones competitivas entre los iones metálicos y los protones por hacerse con los sitios reactivos del ligando, estando todas ellas muy influidas por el pH del medio.

Una vez conocidos los valores de K_a^H para cada valor de pH (obtenidos de la figura 5.4 en los experimentos con polímero solamente), se utilizan éstos para calcular el valor medio de coordinación de los complejos formados (\bar{r}) mediante las expresiones [5.17] y [5.18]. De este modo, puede representarse la variación de este valor medio de coordinación \bar{r} frente al cologaritmo del cociente de concentraciones $[\text{AH}]/[\text{H}^+]$ (figura 5.10). Para los casos en los que este valor medio de coordinación es de 0,5 y 1,5 (correspondientes a coordinaciones polímero:metal en los complejos comprendidas

entre 0 y 1, y entre 1 y 2, respectivamente), mediante dicha figura se estima el valor correspondiente del cociente $[AH]/[H^+]$. El inverso de este cociente proporciona directamente el valor de las constantes sucesivas de formación de complejos b_1 y b_2 (para $\bar{r} = 0,5$ y $1,5$ respectivamente) (ecuación [5.19]).

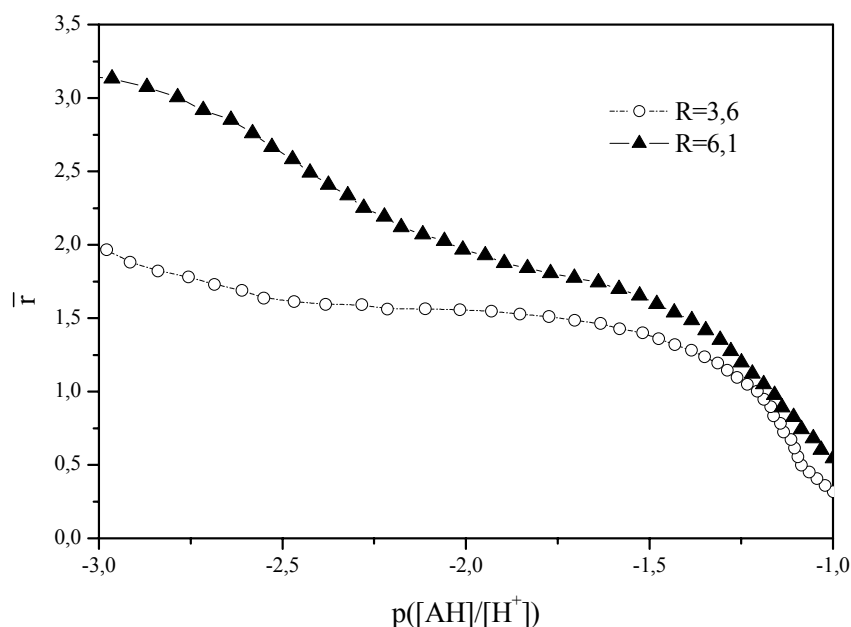


Figura 5.10. Curvas de formación obtenidas para disoluciones de PAA 5 mM, fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 , y diferentes valores de $R = [\text{PAA}]/[\text{cobre}]$.

Si se analizan las curvas de formación en la figura 5.10, se observa un descenso muy marcado de la pendiente en el intervalo $1,5 < \bar{r} < 2$. Esta meseta se corresponde con una coordinación CuA_2 , que predomina respecto del CuA en esa región. Esta circunstancia ha sido observada, asimismo, en la bibliografía (Gregor y col., 1.954; McLaren y col., 1.967; Yamashita y col., 1.979), donde se defiende la hipótesis de que los complejos CuA_2 se forman con dos grupos carboxílicos vecinos de la cadena polimérica para dar lugar a un anillo de ocho miembros. Para $\bar{r} = 1$ se observa una importante pendiente, también apreciada en otros trabajos.

En la tabla 5.11 se muestran los valores de las constantes sucesivas de formación de los complejos PAA-Cu, los valores del pH para los cuales se alcanzan unas coordinaciones medias de $\bar{r} = 0,5$ y $1,5$ y los valores de la constante K_a^H para esas condiciones de pH. Además, aplicando las ecuaciones [5.21] y [5.22], se han calculado también las constantes de formación de complejos propiamente dichas (K_1 y K_2) y la

constante global de formación de complejos, considerando únicamente coordinaciones polímero:metal de 1 y 2. Todos estos datos se dan para los dos valores de R estudiados, de manera que podrá observarse la influencia de este parámetro sobre los mismos. Además, a título comparativo, en la última fila de esta tabla se incluyen algunos resultados obtenidos para el mismo polímero en bibliografía (Morlay y col., 1.998).

Tabla 5.11. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAA-Cu a 25 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-01	6,1	1	-0,97	3,35	4,32	3,35	6,53
		2	-1,40	3,91	4,58	3,18	
F-02	3,6	1	-1,05	3,45	4,48	3,43	6,56
		2	-1,68	4,39	4,80	3,13	
Morlay y col. (1.998)	6,3	1		3,60	4,64	3,4	6,60
		2		4,15	4,81	3,2	

Se puede destacar en primer lugar la similitud entre los resultados de este estudio y los aparecidos en bibliografía. Se aprecia cómo para cada valor de R, los valores de los logaritmos de K₁ y K₂ están muy próximos, siendo en todos los casos el logaritmo de K₂ algo inferior al logaritmo de K₁.

Además, si se comparan los resultados obtenidos para diferentes relaciones $R = [\text{PAA}]/[\text{cobre}]$, se observa un ligero descenso en la constante global de formación de los complejos (β_{102}) conforme aumenta R. Esta tendencia también se muestra en bibliografía, puesto que el valor experimental del logaritmo de β_{102} desciende hasta 6,3 cuando la relación R aumenta hasta 12,6 (Morlay y col., 1.998). Por ello, se debe concluir que parece existir una dependencia entre el fenómeno de formación de los complejos y la razón de concentraciones. Así, para una concentración constante de ligando (C_A) y un determinado valor de pH, α_M aumenta al hacerlo la concentración de metal (C_M), es decir, al disminuir $R = C_A/C_M$.

Otro aspecto importante radica en un posible cambio conformacional del polímero durante el proceso de titración potenciométrica en presencia del ion metálico (Gregor y col., 1.954; McLaren y col., 1.967; Yamashita y col., 1.979). La carga que

tenga el polímero varía durante la disociación del mismo en la valoración, y puede hacer que el polímero tenga forma extendida o compacta (Gregor y col., 1.954; Yamashita y col., 1.979; De Stefano y col., 2.003), con la consiguiente influencia sobre la formación de complejos con los iones metálicos de interés.

Por último, resulta interesante comparar los resultados obtenidos con los alcanzados en una reciente tesis (Pérez, 2.004). En este caso, se hacía una detallada caracterización de la polietilenimina (PEI), un polielectrolito básico usado a menudo en los procesos PSU. En dicho estudio se utilizan técnicas potenciométricas para determinar la estructura de este polímero, así como su composición de grupos funcionales, características ácido-base y la estabilidad de los complejos que forma con cobre (II). El estudio potenciométrico es apoyado por experimentos de caracterización basados en espectrofotometría ultravioleta/visible, espectroscopía IR, espectroscopía RMN de Carbono 13, etc. La elevada complejidad de la estructura de la polietilenimina (figura 2.14) justifica el empleo de todas estas técnicas de análisis. En el caso del ácido poliacrílico, el análisis potenciométrico parece suficiente, dada la sencillez de su estructura (figura 2.15).

En la citada tesis, se mide la constante global de formación del complejo PEI-Cu (II), obteniéndose un valor de $\log \beta_{104} = 12,83$. Se debe destacar que esta constante engloba las constantes de formación de los complejos CuL , CuL_2 , CuL_3 y CuL_4 , siendo L la unidad de repetición monomérica para el caso de la PEI, y CuL_4 la especie predominante. Las constantes de formación individuales de cada una de los complejos CuL_n son similares e incluso algo inferiores a las obtenidas para el sistema PAA-Cu. Sin embargo, el logaritmo de la constante global tiene un valor doble del que se obtiene en el caso del ácido poliacrílico. Esto indica que los complejos formados entre la PEI y el Cu (II) tienen una elevada estabilidad, mucho mayor que la que tienen el PAA y Cu (II). Esta elevada afinidad provoca que en los experimentos de ultrafiltración facilitada con PEI se puedan alcanzar rechazos de ion metálico muy elevados ($R_{\text{Cu}} = 0,95$) a pH relativamente ácidos (pH=4). Por el contrario, también impone que el pH de regeneración del polímero sea muy bajo. En dicho estudio, para pH=1 todavía se miden coeficientes de rechazo de cobre superiores a 0,1. Debe tenerse en cuenta que las disoluciones de PEI al 1 % en peso tienen un pH aproximado de 10, siendo necesario

adicionar una importante cantidad de disolución ácida para llegar tanto a los valores de pH de retención como de regeneración.

De la menor estabilidad de los complejos PAA-Cu(II) cabe deducir que el intervalo de pH de trabajo en los experimentos de ultrafiltración será más estrecho que en el caso de la PEI.

Constantes de formación de los complejos PAA-Ni(II)

Para el estudio de la formación de complejos entre el PAA y níquel (II) se sigue la misma metodología aplicada para la pareja PAA y cobre. Utilizando disoluciones de PAA 5 mM, se estudia la influencia de la temperatura y de la relación $R = [\text{PAA}]/[\text{níquel}]$ sobre las constantes de formación de complejo, siendo esta relación de 5,5 y 3.

En la figura 5.11 se muestran las curvas de valoración para las dos relaciones R a 25 °C.

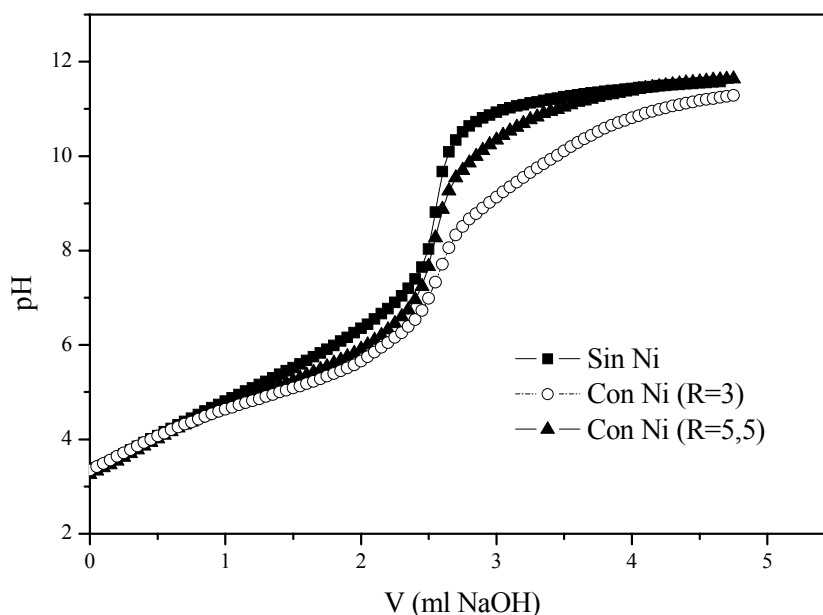


Figura 5.11. Curvas de valoración de disoluciones de PAA 5 mM, fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 , en ausencia y presencia de níquel ($R=3$ y $R=5,5$), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

En las curvas de valoración potenciométrica de disoluciones de ácido poliacrílico y níquel se vuelve a poner de manifiesto la liberación adicional de protones

al medio durante la formación de los complejos PAA-níquel. En este caso las curvas son más próximas a la correspondiente a una disolución de PAA exenta de metal, lo que indica una menor tendencia a la formación de complejos entre el PAA y el níquel que con el cobre.

A diferencia que en el caso del cobre, las curvas de formación de complejo (figura 5.12) no presentan ninguna meseta para ningún valor concreto de \bar{r} en el intervalo 0-2, lo que significa que ninguna de las especies NiA ni NiA_2 es predominante en estas condiciones de trabajo. Este resultado también coincide con los resultados expuestos por Morlay y col. (1998).

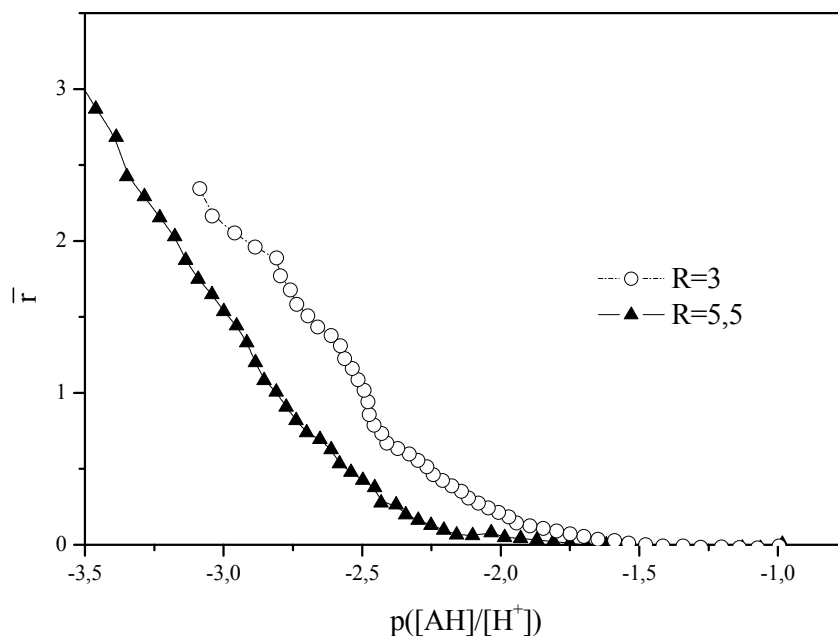


Figura 5.12. Curvas de formación obtenidas para disoluciones de PAA 5 mM, fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 , y diferentes valores de $R = [\text{PAA}]/[\text{níquel}]$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Por último, en las tablas 5.12 y 5.13 se muestran los valores de las constantes de formación de complejos obtenidas para este sistema para las dos temperaturas de trabajo, así como algunos de los resultados intermedios utilizados para su cálculo. Además, en el caso de $25\text{ }^\circ\text{C}$, se muestran algunos resultados recogidos en bibliografía para el mismo polímero y condiciones experimentales semejantes.

Tabla 5.12. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAA-Ni a 25 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-03	5,5	1	-2,43	5,20	5,24	2,81	5,52
		2	-2,78	5,80	5,49	2,71	
F-04	3	1	-2,24	4,89	5,13	2,89	5,79
		2	-2,52	5,51	5,42	2,89	
Morlay y col. (1.998)	6,6	1		4,87	5,12	2,8	5,5
		2		5,57	5,49	2,7	

Tabla 5.13. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAA-Ni a 50 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-05	5,5	1	-3,08	5,71	5,47	2,40	4,80
		2	-3,31	6,34	5,76	2,40	
F-06	3	1	-3,59	6,33	6,10	2,50	5,05
		2	-3,74	6,77	6,29	2,55	

Estos resultados muestran cierta similitud con los obtenidos para el sistema PAA-Cu, es decir, un ligero aumento de β_{102} cuando se reduce la relación de concentraciones R tanto para 25 como para 50 °C.

También se aprecia un ligero descenso de la constante de formación de complejos con la temperatura, pero en todo caso la estabilidad del complejo PAA-Ni no peligra a 50 °C, que será la temperatura a la que se realizarán la mayoría de los experimentos de ultrafiltración.

Si se comparan los resultados de la constante global de formación de complejos (β_{102}) para los sistemas PAA-Cu y PAA-Ni, éstos sugieren una mayor afinidad del ácido poliacrílico por el ion cobre que por el ion níquel (constantes de formación de complejos hasta 10 veces mayores), lo que haría posible la separación de estos metales en una mezcla de ambos.

Constantes de formación de los complejos PAA-Cd (II)

Para determinar el valor de las constantes de formación del complejo del ácido poliacrílico y el cadmio a 25 y 50 °C se prepararon disoluciones de PAA con una concentración 13,9 mM, con fuerza iónica 0,15 M en NaNO₃, y 0,44 mM de cadmio. De esta forma la relación R es de 31,5.

En las tablas 5.14 y 5.15 aparecen los resultados obtenidos para este sistema a las dos temperaturas de trabajo. En la tabla 5.14 también aparece un valor obtenido en bibliografía. Esto no puede hacerse para 50 °C, al no haberse encontrado ningún valor de constantes a esta temperatura. Como se ha dicho anteriormente, este resultado será muy útil para desarrollar la modelización del sistema PAA-Cd en los experimentos semi-continuos de ultrafiltración a esta temperatura.

Tabla 5.14. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAA-Cd a 25 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-07	31,5	1	-1,47	4,21	4,91	2,90	5,67
		2	-1,79	4,78	5,12	2,77	
Morlay y col. (1.999)	12,9	1		4,15	4,84	3	5,9
		2		4,69	5,06	2,9	

Tabla 5.15. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAA-Cd a 50 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-08	31,5	1	-2,08	3,99	5	2,9	5,7
		2	-2,27	4,21	5,08	2,8	

Se observa que el PAA tiene una afinidad por el cadmio similar a la que mostraba por el níquel. Además, se aprecia una disminución de la constante de formación de complejos con el aumento de la relación de concentraciones, al igual que ocurría con el resto de los metales.

Existe también poca incidencia de la temperatura sobre la constante de formación de complejos. Esta conclusión supone una ventaja a la hora de realizar los

experimentos de ultrafiltración a elevada temperatura, pues de este modo se aseguran unos caudales de permeado elevados minimizando los efectos negativos de la polarización por concentración, sin perderse la estabilidad de los complejos PAA-metal formados.

Constantes de formación de los complejos PAA-Pb (II)

Finalmente, se determinaron las constantes de formación del complejo ácido poliacrílico-plomo tanto a 25 como a 50 °C. Asimismo, se analizó la influencia del valor de R sobre la constante de formación. Cuando $R = 5,5$ se utilizaron disoluciones de PAA de 5,56 mM y 1 mM de plomo (II), mientras que cuando $R = 58,1$, estas concentraciones fueron 13,9 mM y 0,24 mM, respectivamente. En todos los casos la fuerza iónica era 0,15 M de NaNO_3 .

En las tablas 5.16 y 5.17, se indican los resultados alcanzados.

Tabla 5.16. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAA-Pb a 25 °C.

Fuente	R	i	$\log b_i$	pH	pK_a^{H}	$\log K_i$	$\log \beta_{102}$
F-09	5,5	1	-0,80	3,35	4,41	3,61	7,02
		2	-1,10	3,80	4,52	3,42	
Morlay y col. (1999)	26,1	1		3,30	4,68	3,7	7,0
		2		3,82	4,72	3,3	

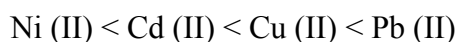
Tabla 5.17. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAA-Pb a 50 °C.

Fuente	R	i	$\log b_i$	pH	pK_a^{H}	$\log K_i$	$\log \beta_{102}$
F-10	5,5	1	-1,51	3,50	4,91	3,4	6,7
		2	-1,72	3,67	5,02	3,3	
F-11	58,1	1	-1,64	3,53	4,89	3,3	6,3
		2	-1,94	3,85	4,98	3	

Los resultados obtenidos sugieren tendencias similares a las que presentaban el resto de los metales con el PAA.

Teniendo en cuenta los valores de las constantes globales de formación de complejos para el sistema PAA-Pb, puede observarse que éstas son del orden de las

obtenidas para el sistema PAA-Cu, por lo que se puede establecer el siguiente orden, atendiendo a la estabilidad creciente de los complejos formados entre el PAA y los diferentes iones metálicos estudiados (tanto a 25 como a 50 °C):



ii) PAASS-cobre

En las tablas 5.18 y 5.19 se muestran los valores de las constantes de formación del complejo de PAASS y cobre a 25 y 50 °C. Las disoluciones analizadas contienen una concentración 5,3 mM de poliacrilato sódico y 0,88 mM de cobre, y una fuerza iónica 0,2 M en NaNO₃.

Tabla 5.18. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAASS-Cu a 25 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-12	6	1	-2,26	4,54	5,22	3,0	5,9
		2	-2,43	4,79	5,35	2,9	

Tabla 5.19. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos PAASS-Cu a 50 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-13	6	1	-1,57	3,89	4,38	2,8	5,6
		2	-1,77	4,19	4,53	2,8	

Atendiendo a los valores de las constantes globales de formación de los complejos entre el poliacrilato sódico (30.000 g/mol) y el ion cobre, se observa una disminución de dicha constante al reducirse el peso molecular del polímero utilizado. En el experimento equivalente al F-12 en el caso del PAA (250.000 g/mol, experimento F-01) se calculó una constante de formación del complejo PAA-Cu de logβ₁₀₂ = 6,53. En bibliografía (Morlay y col, 1.998) se recogen estudios comparativos de las constantes de formación de complejos de un determinado metal con polímeros similares de diferente peso molecular. No obstante, éstos suelen tener un valor elevado y próximo, por lo que las constantes no tienen valores muy diferentes.

También se aprecia un ligerísimo descenso de la constante de formación de complejos entre el poliacrilato sódico y el cobre con la temperatura, lo cual resultará de especial interés, puesto que los experimentos de ultrafiltración se realizarán a 50 °C.

En conclusión, se puede afirmar que el cobre tiene una reactividad muy similar con el PAA y con el PAASS, justificándose la sustitución del primero por el segundo en los experimentos de ultrafiltración.

iii) Colloid-cadmio

En las tablas 5.20 y 5.21, se indican los valores de las constantes de formación del complejo Colloid-Cd a 25 y 50 °C, respectivamente. Las disoluciones de Colloid 208 tienen una concentración 5,3 mM en polímero y 0,88 mM en cadmio, y una fuerza iónica 0,2 M en NaNO₃.

Tabla 5.20. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos Colloid-Cd a 25 °C.

Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-14	6	1	-1,15	3,54	4,14	2,99	5,79
		2	-1,50	4,06	4,30	2,80	

Tabla 5.21. Tabla resumen de resultados acerca de la formación de complejos Colloid-Cd a 50 °C.

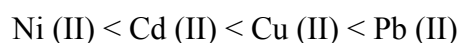
Fuente	R	i	log b _i	pH	pK _a ^H	log K _i	log β ₁₀₂
F-15	6	1	-0,51	3,13	3,19	2,67	5,44
		2	-0,85	3,49	3,61	2,76	

Estos datos pueden compararse únicamente con los dados para el sistema PAA-Cd (tablas 5.14 y 5.15). Teniendo en cuenta que existen importantes diferencias entre ambos sistemas (peso molecular del polímero, relación R), se puede afirmar que los valores obtenidos para los sistemas Colloid 208-cadmio y PAA-cadmio son muy similares, sugiriendo una reactividad similar de ambos polímeros con dicho metal. Los resultados experimentales de este estudio son similares a los recogidos en bibliografía para el PAA (Morlay y col., 1.999), donde se da un valor de logβ₁₀₂ = 6,1 para R= 6,4.

5.1.2.4. Conclusiones

Mediante la aplicación del método de *Bjerrum* modificado a los resultados de las potenciometrías de mezclas de polielectrolito y metal se puede llegar a las siguientes conclusiones:

1. Los valores de las constantes globales de formación de complejos obtenidas para el ácido poliacrílico y los cuatro metales estudiados son similares a los obtenidos en bibliografía para una temperatura de 25 °C. Se observa un descenso en la constante de formación de complejos cuando se aumenta la razón de concentraciones R.
2. El estudio se ha completado para una temperatura de 50 °C, habiéndose apreciado un ligero descenso en las constantes de formación de complejos para todos los polielectrolitos. Este descenso no pone en peligro *a priori* la viabilidad en la retención de iones metálicos en los experimentos de ultrafiltración a alta temperatura, en los que la hidrodinámica del sistema se verá mejorada.
3. En base a los resultados alcanzados, se puede establecer la siguiente ordenación de los iones metálicos en función de la estabilidad que tienen sus complejos con el PAA:



4. A pesar de las diferencias en sus pesos moleculares, el ácido poliacrílico, el poliacrilato sódico y el Colloid 208 tienen una reactividad parecida con los iones metálicos estudiados. Por tanto, estará plenamente justificada la utilización de cualquiera de ellos en los experimentos de ultrafiltración.
5. La menor estabilidad de los complejos formados por el ácido poliacrílico respecto de otros polímeros (p. ej. PEI) puede permitir que el intervalo de pH necesario para los procesos de ultrafiltración (retención-regeneración) sea más reducido que para aquellos polímeros.

5.1.3. Bibliografía

- Brewer, S., *Solving problems in analytical chemistry*. Cap. 4. John Wiley & Sons, 1.980.
- Buffle, J., *Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach*. Cap. 10. Horwood, Chichester, 1.988.
- De Stefano, C.; Gianguzza, A.; Piazzese, D.; Sammartano, S., *Quantitative parameters for the sequestering capacity of polyacrilates towards alkaline earth metal ions*, Talanta 61 (2.003) 181-194.
- Gregor, H. P.; Luttinger, L. B.; Loeb, E. M., *Metal-polyelectrolyte complexes. I. PAA-Cu complex*, J. Phys. Chem 59 (1.954) 34-39.
- Kobayashi, S.; Hiroishi, K.; Tokunoh, M.; Saegusa, T., *Chelating properties of linear and branched poly(ethylenimines)*, Macromolecules 20 (1.987) 1.496-1.500.
- McLaren, J. V.; Watts, J. D.; Gilbert, A., *A Study of the interaction of Ni (II) and Cu(II) with PAA*, J. Polym. Sci. C 16 (1.967) 1.093-1.915.
- Morlay, C.; Cromer, M.; Mouginot, Y.; Vittori, O., *Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) with two high molecular weight poly(acrylic acid)*, Talanta 45 (1.998) 1.177-1.188.
- Morlay, C.; Cromer, M.; Mouginot, Y.; Vittori, O., *Potentiometric study of Cd(II) and Pb(II) with two high molecular weight poly(acrylic acid); comparison with Cu(II) and Ni(II)*, Talanta 48 (1.999) 1.159-1.166.
- Mouginot, Y.; Morlay, C.; Cromer, M.; Vittori, O., *Potentiometric study of copper(II) and nickel (II) complexation by a cross-linked poly(acrylic acid) gel*, Anal. Chim. Acta 407 (2.000) 337-345.
- Pérez, Á., *Tecnología PSU para la recuperación de metales pesados*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha (2.004).
- Tomida, T.; Hamaguchi, K.; Tunashima, S.; Katoh, M.; Masuda, S., *Binding properties of a water soluble polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid)*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2.001) 3.557-3.562.
- Yamashita, F.; Komatsu, T.; Nakagawa, T., *Study of metal-polycarboxylate complexes employing ion-selective electrodes. II. Stability constants of Cu (II)*

complexes with PAA and PMA, Bulletin of the Chemical Society of Japan 52(1) (1.979) 30-33.

5.2. Estudio de las condiciones hidrodinámicas de la membrana

5.2. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES HIDRODINÁMICAS DE LA MEMBRANA

5.2.1. Generalidades

En este apartado se analizan las condiciones hidrodinámicas que afectan al flujo a través de la membrana en una instalación de ultrafiltración a escala de laboratorio.

Como ya se señalaba en el capítulo 2, el flujo de permeado a través de una membrana porosa puede describirse mediante un sencillo modelo de transporte que considera el flujo de un líquido a través de un lecho poroso compacto. Este modelo se conoce con el nombre de ecuación de Darcy:

$$J_v = \frac{P_w}{l} (\Delta P - \Delta \Pi) \quad [2.1]$$

En esta expresión, P_w es el coeficiente de permeabilidad o permeabilidad absoluta de la membrana. Como en la mayoría de los casos el espesor de la membrana no es conocido con exactitud, es muy habitual utilizar la variable $L_p = P_w/l$, denominada coeficiente de permeabilidad por unidad de espesor de la membrana.

El coeficiente de permeabilidad de la membrana depende tanto de las propiedades físicas de la misma como de las propiedades del líquido que la atraviese, especialmente de su viscosidad. Una manera de diferenciar ambas influencias es definir un nuevo parámetro denominado permeabilidad intrínseca de la membrana (P_m), que puede calcularse como:

$$P_m = P_w \cdot \mu \quad [5.24]$$

donde μ es la viscosidad absoluta del líquido que atraviesa la membrana. De este modo, P_m depende únicamente de las propiedades físicas de la membrana y puede calcularse

mediante la ecuación de Kozeny-Carman (Mulder, 1.998). En ella, este coeficiente de permeabilidad viene expresado como:

$$P_m = \frac{\varepsilon^3}{K \cdot (1 - \varepsilon)^2 \cdot S_0^2} \quad [5.25]$$

En esta ecuación ε es la porosidad de la membrana, S_0 (m^{-1}) su superficie específica y K la constante de Kozeny, cuyo valor para un lecho compacto de partículas esféricas es igual a 5. En el caso de las membranas cerámicas, tanto la porosidad como la superficie específica son independientes de la temperatura, por lo que la permeabilidad intrínseca no variará tampoco con ella. Desafortunadamente, los fabricantes de membranas no suelen suministrar el espesor de la capa activa, ni la porosidad de la membrana, ni el valor de la superficie específica. Por ello, es difícil el cálculo de P_w o P_m de manera independiente al espesor de la membrana.

Teniendo en cuenta los dos tipos de permeabilidades definidos anteriormente, la ecuación [2.7] puede escribirse de las tres formas que se indican a continuación:

$$J_v = L_p \cdot \Delta P = \frac{P_w}{l} \cdot \Delta P = \frac{P_m}{l \cdot \mu} \cdot \Delta P \quad [5.26]$$

Atendiendo a la naturaleza de las disoluciones utilizadas en los experimentos, se pueden considerar tres situaciones: flujo de disolvente (agua osmotizada), flujo de microsolutos (sales inorgánicas) y flujo de macrosolutos (polímeros) a través de la membrana.

Flujo de disolvente

Si se recuerda la figura 2.8, en la que se representaban las variaciones en los flujos de permeado de diferentes disoluciones en función de la presión transmembranal, para el caso del agua osmotizada, el flujo de permeado aumentaba linealmente con la presión transmembranal.

Esta tendencia es coherente con la ecuación [5.26], si se tiene en cuenta que para un disolvente, una temperatura y una membrana determinados P_m , P_w y L_p son constantes. De este modo, el flujo de permeado sólo puede variar debido a una variación en la presión transmembranal.

El coeficiente de permeabilidad por unidad de espesor (L_p) supone un valor de referencia que sirve para conocer el grado de deterioro que ha sufrido una membrana. Puesto que L_p depende de la viscosidad del fluido utilizado, y ésta a su vez de la temperatura de trabajo, su valor se suele medir en condiciones estándar de presión y temperatura, utilizando agua osmotizada como disolvente.

Los fabricantes no suelen dar como tal el valor de L_p , sino el flujo medio con agua que debe dar la membrana a 25 °C y una presión transmembranal de 4 bares. Como se verá más adelante, la membrana utilizada es de la marca Rhodia-Orelis, modelo Carbosep M5, de MWCO 10.000 Da. Para esta membrana, el fabricante recomienda un valor de flujo de agua en condiciones estándar de 170 l/h·m², con una aproximación del ± 20 %. Cuando una membrana posee un flujo de disolvente por encima o por debajo de estos límites, es indicio de que se ha roto o de que sus poros están demasiado obturados, debiéndose ser sometida a un proceso de lavado y limpieza químico o, finalmente, ser reemplazada por otra membrana.

Flujo de microsolutos

Cuando se filtran disoluciones que contienen microsolutos (por ejemplo, sales inorgánicas) con una membrana de ultrafiltración, no es habitual que éstos sean rechazados por la membrana. El rechazo de microsolutos salinos podría provocar diferencias entre la presión osmótica de las corrientes permeado y alimento, con el consiguiente descenso de los flujos de permeado (fenómeno del límite osmótico), de acuerdo a la ecuación [2.1]. En dicha ecuación, la diferencia de presión osmótica entre las corrientes alimento y permeado vendría dada por:

$$\Delta\Pi = \Pi_a - \Pi_p \quad [5.27]$$

Por otra parte, la disolución de microsolutos en un disolvente no suele comportar una variación importante de su viscosidad absoluta, pudiéndose seguir aplicando la ecuación de Kozeny-Carman, y siendo los valores de L_p , P_m y P_w similares a los del disolvente puro.

Flujo de macrosolutos

En algunas ocasiones, cuando la disolución alimento contiene un soluto macromolecular (por ejemplo, un polímero), la ecuación de Kozeny-Carman deja de ser aplicable. Como podía observarse en la figura 2.8 b), para las disoluciones de ciertos polímeros, si la presión transmembranal es relativamente alta (4-5 bares), se dan determinados procesos que limitan el flujo de permeado y provocan un descenso del mismo respecto del que se obtiene para el disolvente puro. Estos fenómenos son, fundamentalmente, la polarización por concentración y el ensuciamiento. Todos estos factores serán estudiados en profundidad en el apartado 5.3.

La ultrafiltración de disoluciones que contengan macrosolutos, o sólidos en suspensión, provoca un descenso paulatino de la porosidad de la membrana debido al ensuciamiento. Por ello, es necesario aplicar un procedimiento de lavado y limpieza química de la membrana para recuperar en parte la permeabilidad original de la misma. La recuperación de la permeabilidad no es total, de manera que ésta se va reduciendo a lo largo de la vida de la membrana de forma irreversible.

A causa de este descenso de los flujos de permeado, es necesario corregir para cada experimento los flujos obtenidos, porque de otra manera, su valor estaría claramente influido por el estado en que se encontrara la membrana en el momento de hacer el experimento. Como la permeabilidad por unidad de espesor de la membrana (L_p) es medida después de cada proceso de lavado (es decir, antes de cada proceso de ultrafiltración), es relativamente sencillo estimar los flujos de permeado que daría en cada momento la membrana, si tuviera la permeabilidad máxima inicial.

El otro de los fenómenos limitantes del flujo es la polarización por concentración. En la figura 2.8 b) puede observarse que la representación del flujo de

permeado frente a presión transmembranal tiene dos zonas claramente diferenciadas. Así, para bajas presiones transmembranales, esta representación responde a una línea recta de pendiente inversamente proporcional a la viscosidad de la disolución de trabajo. Esta circunstancia indica que el proceso está controlado por el flujo convectivo, es decir, por la presión transmembranal. Sin embargo, para presiones más elevadas, el flujo de permeado tiende a un valor asintótico, al no depender de la presión transmembranal sino del flujo difusivo (Wijmans y col., 1.985; Van Oers y col.; 1.992; Zeman y Zydney, 1.996).

Cuando se da el fenómeno de polarización por concentración, se observa un importante descenso en los flujos de permeado y en los coeficientes de rechazo de macrosoluto. Este descenso de los coeficientes de rechazo es debido a que existe mayor posibilidad de que las moléculas de soluto pertenecientes a la capa de polarización atraviesen la membrana.

Existen diferentes medidas para minimizar los efectos negativos de la polarización sobre el flujo:

- aumentar el caudal de alimentación, lo que conlleva una mayor turbulencia en las inmediaciones de la membrana, y la disminución del espesor de la capa límite que se forma sobre la membrana;
- aumentar la temperatura, reduciendo por tanto la viscosidad de la disolución de alimento;
- disminuir la concentración de soluto, que también será inferior dentro de la capa límite.

5.2.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se pretenden analizar las condiciones hidrodinámicas de la membrana. De esta forma, para las diferentes disoluciones ensayadas, se establecerán las condiciones de operación que permitirán

discernir las zonas controladas por el flujo convectivo (presión transmembranal) o por el flujo difusivo (transferencia de materia).

Además, se analizará la influencia sobre los parámetros de diseño del proceso (flujos de permeado y coeficientes de rechazo) de las diferentes variables de trabajo (presión transmembranal, caudal de alimentación, composición de la corriente alimento, fuerza iónica, pH, temperatura).

Para lograr estos objetivos, se realizaron experimentos de ultrafiltración en las instalaciones de laboratorio en el modo de operación de recirculación total. Como disoluciones de trabajo se ha utilizado agua osmotizada y disoluciones acuosas de nitrato sódico, de sales metálicas y de polielectrolitos (PAA, PAASS y Colloid 208).

Las condiciones experimentales estudiadas en cada uno de los ensayos realizados se detallan, por series de experimentos, en las tablas 5.22 a 5.26.

Tabla 5.22. Experimentos de laboratorio a recirculación total con agua osmotizada.

Ensayo n°	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
RT-01	0	7	1,23	25	1-5	Sal. axiales
RT-02	0	7	1,23	50	1-5	Sal. axiales

Tabla 5.23. Experimentos de laboratorio a recirculación total con microsolutos.

Ensayo n°	Micros.	[Micros.]	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
RT-03	NaNO ₃	0,15 M	0,15	7	1,23	25	1-5	Sal. axiales
RT-04	Cd (II)	100 ppm	0,15	6,5	2,95	25	1-5	Sal. axiales
RT-05	Pb (II)	100 ppm	0,15	6,4	2,95	25	1-5	Sal. axiales
RT-06	Cd (II)	50 ppm	0,15	6,4	2,95	25	1-5	Sal. axiales
	Pb (II)	50 ppm						

Tabla 5.24. Experimentos de laboratorio a recirculación total con ácido poliacrílico.

Ensayo n°	[PAA] (% peso)	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
RT-07	0,1	0,15	3	0,74	50	1-5	Sal. axiales
RT-08	0,1	0,15	3	2,95	50	1-5	Sal. axiales
RT-09	0,1	0,15	1	1,23	25	1-5	Sal. axiales
RT-10	0,1	0,15	3	1,23	25	1-5	Sal. axiales
RT-11	0,1	0,15	5	1,23	25	1-5	Sal. axiales
RT-12	0,1	0,15	7	1,23	25	1-5	Sal. axiales
RT-13	0,1	0,15	9	1,23	25	1-5	Sal. axiales
RT-14	0,1	0,15	3	0,98	25	1-5	Sal. axiales
RT-15	0,1	0,15	3	0,98	50	1-5	Sal. axiales

Tabla 5.25. Experimentos de laboratorio a recirculación total con poliacrilato sódico.

Ensayo n°	[PAASS] (% peso)	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
RT-16	0,5	0	8	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-17	0,5	0,15	8	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-18	0,1	0,15	8	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-19	0,4	0,15	8	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-20	0,7	0,15	8	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-21	0,4	0,15	2	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-22	0,4	0,15	4	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-23	0,4	0,15	6	4,17	50	1-4	Varilla interna
RT-24	0,4	0,2	8	4,17	50	1-4	Varilla interna

Tabla 5.26. Experimentos de laboratorio a recirculación total con Colloid 208.

Ensayo n°	[Colloid] (% peso)	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
RT-25	0,4	0,2	6	4	50	1-4	Varilla interna

5.2.3. Discusión de resultados

Para cada una de las disoluciones utilizadas, las variables de operación investigadas fueron: tipo y concentración de soluto, caudal de alimento, presión transmembranal, fuerza iónica, pH y temperatura.

5.2.3.1. Disolvente puro

i) Influencia del estado de la membrana

En la figura 5.13 se representan los flujos de permeado para una membrana recién instalada, una vez que ésta se ensució en un experimento con ácido poliacrílico y después de haber aplicado el procedimiento de lavado y limpieza química de la membrana. En todos los casos se obtienen líneas rectas (según la ley de Darcy) y puede apreciarse que la permeabilidad de la membrana es máxima cuando ésta es nueva ($41,90 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$). Tras haberse ensuciado, la permeabilidad desciende hasta $27,56 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar}$, es decir, hay una pérdida del 34 %. Sin embargo, cuando se aplica el procedimiento de limpieza y lavado termoquímico de la instalación, se consigue recuperar hasta un 85 % de la permeabilidad inicial, existiendo una pérdida irreversible de la misma del 15 %. Esta pérdida irreversible se irá acumulando a lo largo de los diferentes ciclos de ultrafiltración-limpieza de la membrana, hasta que llegue un momento que la permeabilidad de la membrana sea inadmisibile para seguir utilizándola, y deba sustituirse por otra nueva. Normalmente, la pérdida de permeabilidad es máxima tras el primer ciclo de ensuciamiento-lavado, siendo ésta más moderada en los siguientes ciclos (Scott y Hughes, 1.996).

ii) Influencia de la temperatura

Para analizar el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de permeabilidad, se chequearon de nuevo los flujos de permeado a 50°C . Como puede apreciarse en la figura 5.14, el aumento de la temperatura de trabajo provoca un aumento de los flujos de permeado. Dado que la viscosidad dinámica del agua a 25°C es $0,89 \text{ cP}$, y de $0,54 \text{ cP}$ para 50°C , el aumento del flujo se corresponde prácticamente con el descenso de la viscosidad.

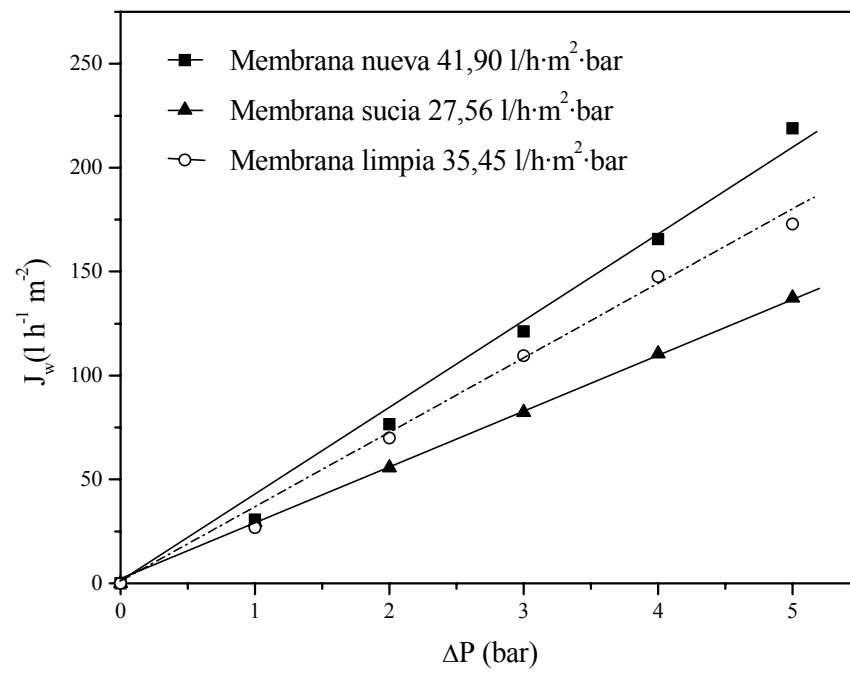


Figura 5.13. Variación de la permeabilidad para una membrana nueva, después de haberse ensuciado y después de procedimiento de lavado ($T=25\text{ °C}$).

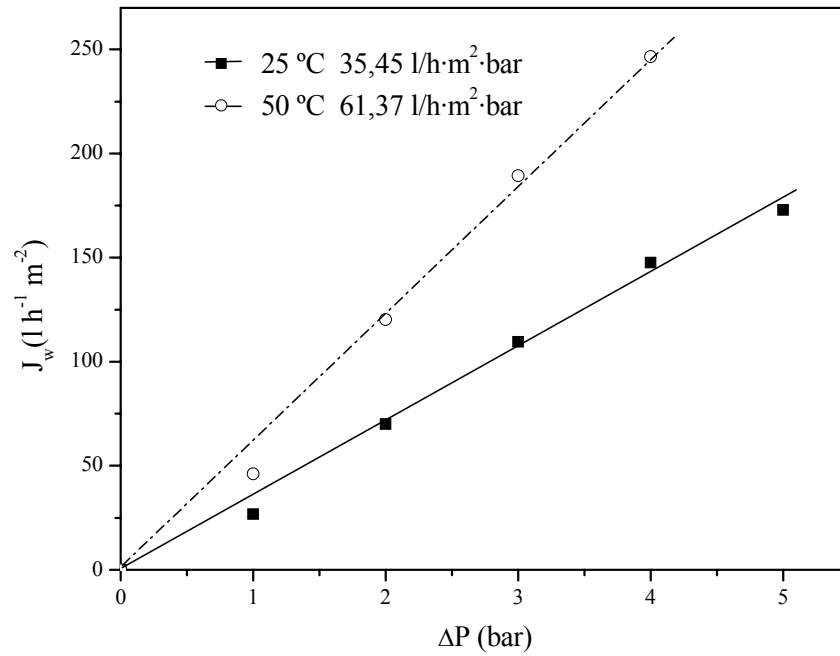


Figura 5.14. Influencia de la temperatura sobre los flujos de permeado de disolvente puro.

5.2.3.2. Disoluciones de nitrato sódico

Puesto que los efluentes industriales reales contienen, junto al ion objetivo (ion metálico), concentraciones apreciables de otras sales que los dotarán de fuerza iónica, se ha considerado muy importante analizar la influencia de la misma sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de los diferentes solutos ensayados.

Se ha utilizado NaNO_3 para simular la fuerza iónica, dado que los iones nitrato no reaccionan con los iones metálicos y los cationes sodio no interaccionan con los polímeros objeto de este estudio. En algunas investigaciones más descriptivas se ha estudiado la influencia de la presencia de otros aniones (cloruros, sulfatos) (Juang y Chen, *J. Membrane Sci.*, 1.996; Aliane y col., 2.001). En el presente estudio se ha evitado su presencia porque podrían formar complejos con los iones metálicos, lo que significaría que el análisis y la modelización de los resultados experimentales serían mucho más complicados.

En la figura 5.15 se observa cómo un aumento moderado de la fuerza iónica (de 0 a 0,15 M en NaNO_3) no afecta de manera apreciable a los valores de flujo de permeado a 25 °C. Esta circunstancia será interesante desde el punto de vista práctico, puesto que las disoluciones reales que puedan ser tratadas por este método sin duda contendrán sales que las dotarán de una moderada fuerza iónica. Por este motivo, la mayor parte de los experimentos de este estudio se realizaron con disoluciones cuya fuerza iónica era 0,15 M en NaNO_3 .

Además, se ha comprobado que no existe rechazo de nitratos por parte de la membrana, habiéndose medido la concentración de este anión tanto en la corriente permeado como en la de alimento por espectrofotometría ultravioleta/visible. De esta forma, se descarta que haya una diferencia importante de presiones osmóticas entre ambas corrientes, y también que se esté dando un fenómeno de límite osmótico que pudiera provocar un descenso de los flujos. Estos resultados coinciden con los presentados en una investigación anterior con la misma membrana (Pérez, 2.004).

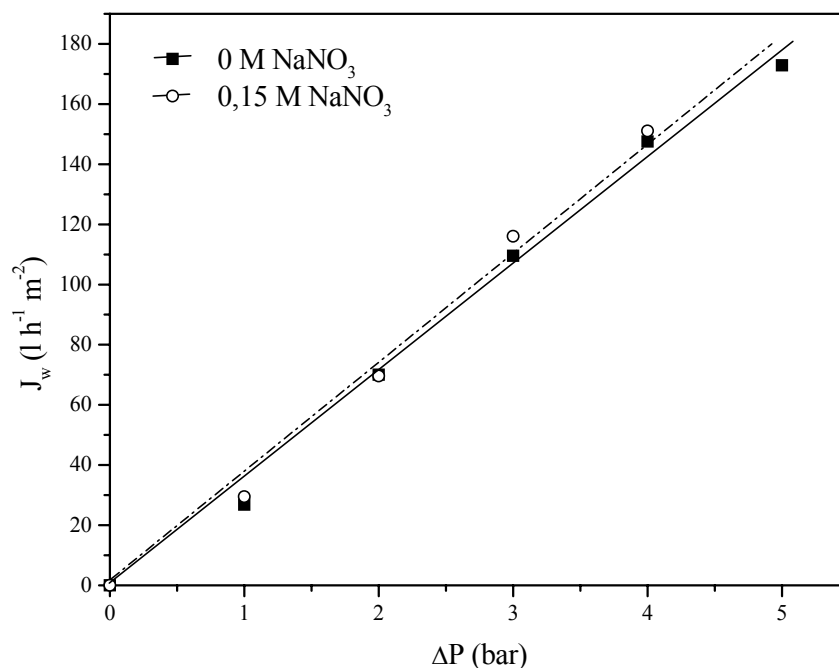


Figura 5.15. Influencia de la fuerza iónica sobre los flujos de permeado de disolvente puro a 25°C. Velocidad tangencial 1,23 m/s.

5.2.3.3. Efluentes sintéticos de sales metálicas

En este apartado se analiza el comportamiento de disoluciones de los metales objeto de este estudio (cobre, níquel, cadmio y plomo), cuando éstas son sometidas a un proceso de ultrafiltración en ausencia de los polímeros solubles en agua.

Como se ha comentado anteriormente, no es habitual que las membranas de ultrafiltración rechacen microsolutos. El rechazo de éstos puede provocar diferencias de presión osmótica entre las corrientes permeado y alimento, con el consiguiente descenso de los flujos de permeado de acuerdo a la ecuación [2.1].

A continuación, se resumen algunos de los resultados obtenidos tanto para disoluciones de cobre y níquel (Pérez, 2.004), como para sales de cadmio y plomo (esta investigación).

i) Efluentes sintéticos de cobre y níquel

En una investigación anterior (Pérez, 2.004) se realizaron experimentos de ultrafiltración con disoluciones de sal de cobre (II) a pH ligeramente ácido, con una velocidad de alimentación de 0,98 m/s, una temperatura de 25 °C y con distintas concentraciones de Cu (II) en la disolución alimento (250-1.500 ppm). En dicho trabajo se utilizaba una membrana tubular cerámica del mismo material que la utilizada en el presente estudio, con la diferencia de que su MWCO era 15.000 Da.

En dicha investigación se comprobó que el flujo de permeado sólo dependía de la presión transmembranal, siendo independiente de la concentración de microsoluto en la corriente alimento. Los datos se ajustaban perfectamente al modelo lineal de Darcy, y se obtenían permeabilidades semejantes a las del disolvente puro para dicha membrana, quedando descartado el fenómeno del límite osmótico.

Para comprobar esta afirmación, también se realizaron medidas de las concentraciones de cobre en el alimento y en el permeado. Se obtuvieron coeficientes de rechazo de metal inferiores a 0,1, disminuyendo este valor cuando aumentaba la concentración de metal en la corriente alimento y/o cuando aumentaba la presión transmembranal. Estos valores son demasiado pequeños para poder plantearse una separación y concentración de iones metálicos mediante un proceso de ultrafiltración convencional.

Pérez (2.004) también analizó el comportamiento de las sales de níquel, en este caso con una membrana Carbosep M5, de MWCO 10.000 Da. Realizó una serie de experimentos de ultrafiltración con efluente sintético de níquel (500 ppm), a dos velocidades de alimentación (0,83 y 1,23 m/s), a 25 °C y a distintos valores de pH (2,2-5,8). Se comprobó que el aumento de la turbulencia producía un ligero aumento del flujo de permeado, pero no podía llegar a afirmarse que la presencia de microsolutos en el intervalo de concentraciones ensayadas influyera sobre las propiedades del disolvente y que la membrana interaccionara con los iones de forma apreciable.

Asimismo, también se observó un nulo efecto del pH sobre el flujo de permeado y el coeficiente de rechazo de Ni (II), a pesar de que la membrana cerámica estudiada estuviera cargada positivamente a pH 2,2 (Dumon y Barnier, 1.992).

Es conocido que algunos investigadores han conseguido rechazos importantes de determinados aniones (nitrato, fosfato, arseniato, etc.), si éstos se encuentran en bajas concentraciones y con una fuerza iónica del medio prácticamente nula (Vonk, 1.994). Otros autores (Noordman y col., 1.997) lograron la separación de aniones fosfato, mediante el uso de un pH elevado (8,90) y de bajas velocidades de alimentación (que favorecían el fenómeno de polarización por concentración), utilizando una membrana de naturaleza similar a la de este estudio. A estos valores de pH, la membrana se encuentra ligeramente cargada (negativamente), lo que favorece la repulsión electrostática de los aniones fosfato.

El aumento de la fuerza iónica del medio disminuye el potencial eléctrico de la membrana, reduciéndose las interacciones electrostáticas y los efectos de repulsión eléctrica tipo Donnan, que pudieran favorecer el rechazo de los iones metálicos por parte de la membrana.

Juang y Chen (1.996), trabajando con membranas Amicon UF YM10-YM30 hidrofílicas de celulosa regenerada, comprobaron que cuando el pH es básico puede haber retención de metal producida por la precipitación de los hidróxidos. Sin embargo, estas mismas membranas no fueron capaces de rechazar a los iones metálicos cuando el pH era inferior a 5,8.

ii) Efluentes sintéticos de cadmio y plomo

En las figuras 5.16 y 5.17 se muestran los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo obtenidos en experimentos con sales de cadmio y plomo a pH natural. En cada uno de los experimentos la concentración de metal es de 100 ppm, la fuerza iónica 0,15 M en NaNO₃, la velocidad tangencial 2,95 m/s y la temperatura 25 °C.

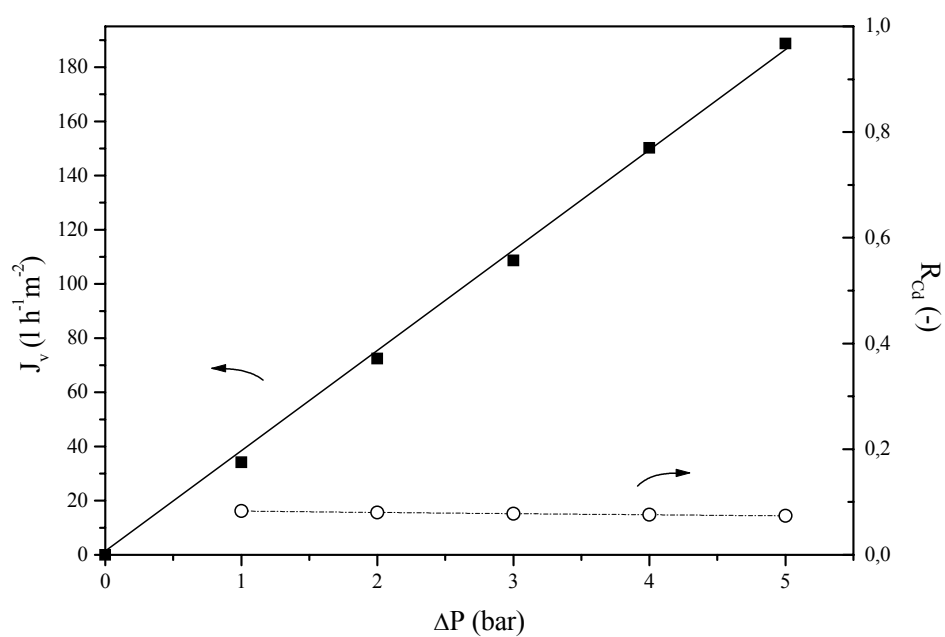


Figura 5.16. Influencia de la presión transmembranal sobre los flujos de permeado y coeficientes de rechazo de cadmio ($[Cd]_a = 100$ ppm, $0,15$ M $NaNO_3$, $v = 2,95$ m/s, $T = 25$ °C).

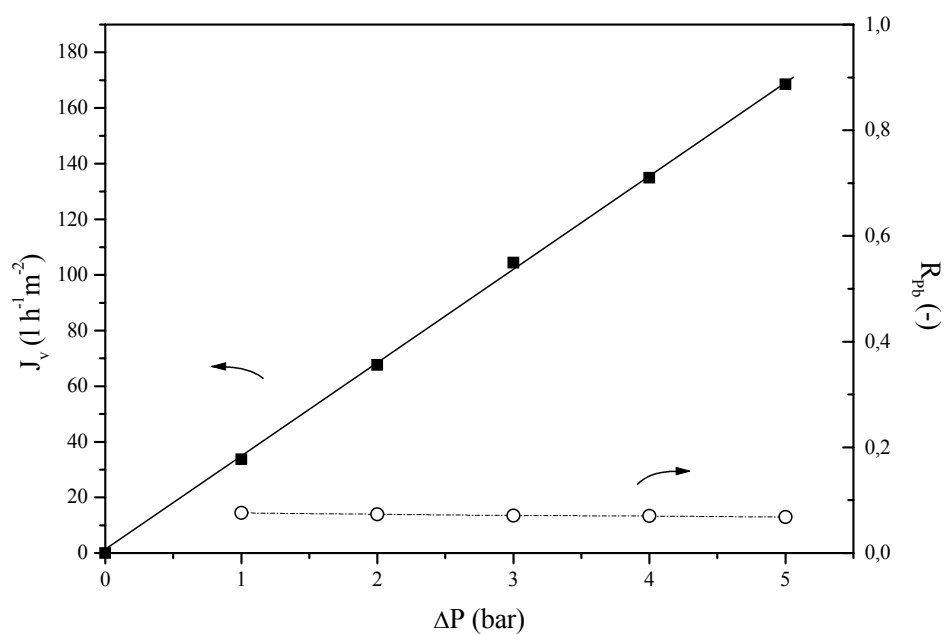


Figura 5.17. Influencia de la presión transmembranal sobre los flujos de permeado y coeficientes de rechazo de plomo ($[Pb]_a = 100$ ppm, $0,15$ M $NaNO_3$, $v = 2,95$ m/s, $T = 25$ °C).

Como se aprecia en ambas figuras, los valores de los flujos de permeado siguen siendo semejantes a los que mostraba el disolvente puro, comprobándose de nuevo que en el intervalo de concentraciones de metal utilizado, para valores de pH ligeramente ácidos y para valores de fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 , el fenómeno del límite osmótico no llega a darse. Esta conclusión se refuerza con los bajísimos valores de coeficientes de rechazo de metal obtenidos (inferiores a 0,1), que descartan el rechazo de metal por parte de la membrana.

iii) Mezclas de cadmio y plomo

Puesto que en algunos experimentos del apartado 5.4 se utilizarán mezclas de dos metales (cadmio y plomo), también se ha considerado necesario realizar experimentos de ultrafiltración con mezclas de ambos metales. En la tabla 5.27 se muestran los resultados obtenidos para mezclas de 50 ppm de cada uno de los metales, y con fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 .

Tabla 5.27. Flujos de permeado y coeficientes de rechazo de cadmio y plomo ($[\text{Cd}]_a = [\text{Pb}]_a = 50 \text{ ppm}$, $v = 2,95 \text{ m/s}$, $0,15 \text{ M NaNO}_3$, $T=25^\circ\text{C}$).

$\Delta P \text{ (bar)}$	$J_v \text{ (l/h}\cdot\text{m}^2)$	$R_{\text{Cd}} \text{ (-)}$	$R_{\text{Pb}} \text{ (-)}$
0	0	-	-
1	35,0	0,043	0,030
2	70,5	0,072	0,050
3	101,9	0,069	0,045
4	128,9	0,057	0,069
5	153,3	0,026	0,048

Puede apreciarse que los flujos de permeado son similares a los obtenidos para el disolvente puro, y que los coeficientes de rechazo de metales son del orden de los obtenidos en los experimentos en los que se utilizaban disoluciones de un único metal.

5.2.3.4. Disoluciones de ácido poliacrílico

En el apartado anterior se ha comprobado que la ultrafiltración convencional no es una técnica adecuada para la separación/concentración de iones metálicos. Es necesario acudir a técnicas que consigan aumentar el tamaño del soluto a separar, como puede ser la Ultrafiltración Facilitada con Polímeros (PSU). La viabilidad técnica de este proceso de ultrafiltración propuesto dependerá de que exista un importante rechazo

del soluto macromolecular por parte de la membrana (Geckeler y Volchek, 1.996; Müslehiddinoglu y col., 1.998; Baticle y col., 2.000). Para cuantificar los coeficientes de rechazo de cada uno de los polímeros utilizados en la presente investigación, se realizaron diferentes series de experimentos con disoluciones acuosas de los mismos. El análisis de los coeficientes de rechazo permitió conocer la polidispersidad de los polímeros utilizados. Además, se estudió si la retención del soluto macromolecular por parte de la membrana provocaba la aparición de los dos factores que limitan el flujo de permeado: la polarización por concentración y el ensuciamiento.

Pérez (2.004) realizó una exhaustiva investigación para estudiar la idoneidad de la polietilenimina (PEI) como agente formador de complejos con iones níquel y cobre. En sus experimentos a escala de laboratorio se utilizaron membranas semejantes a las de este trabajo. En su caso, se utilizaron elevadas concentraciones de polímero (hasta 1 % en peso), con el objeto de fomentar la aparición del fenómeno de polarización y analizarlo en profundidad.

En la actual investigación el objetivo que se persigue es doble. Por un lado, se han ensayado diferentes polímeros solubles en agua y, por el otro, se han establecido las condiciones experimentales más adecuadas para minimizar el fenómeno de polarización. Parte de estos resultados se han publicado en un artículo de reciente aparición (Cañizares y col., *J. Membrane Sci.*, 2.005).

El primero de los polímeros estudiados fue el ácido poliacrílico (PAA). Puesto que su peso molecular (250.000 g/mol) es muy superior al que presentaba el polímero de la investigación anterior (polietilenimina, 25.000 g/mol), se decidió utilizar concentraciones más pequeñas del mismo para no obtener disoluciones con excesiva viscosidad (Tomida y col., 2.001). Así, se seleccionaron concentraciones de polímero comprendidas entre 0,01 y 0,2 % en peso (Tomida y col., 1.994; Tomida y col., 1.998; Korus y col., 1.999; Tomida y col., 2.001). Además, la temperatura de trabajo se elevó hasta los 50 °C para compensar el previsible aumento de la viscosidad de las disoluciones de PAA.

En los apartados 5.2.3.5 y 5.2.3.6 se estudiarán también el poliacrilato sódico (PAASS) y el Colloid 208, respectivamente, que son dos polímeros resultado de la neutralización total o parcial del ácido poliacrílico.

i) Influencia del caudal de alimentación y de la concentración de polímero

En primer lugar, se estudió la influencia del caudal de alimentación (75 y 300 l/h, que corresponden a velocidades tangenciales de 0,74 y 2,95 m/s) sobre los flujos de permeado de disoluciones de ácido poliacrílico (PAA). Además, se estudió la influencia de la concentración de polímero (0,025-0,2 % en peso). El pH de trabajo se mantiene constante en un valor de 3, el natural de una disolución de PAA de esta concentración, la fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 y la temperatura 50 °C.

En la figura 5.18 se muestra cómo para una concentración de polímero constante, los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero aumentan al hacerlo el caudal de alimentación. Esta observación permite concluir que la turbulencia supone una buena medida para disminuir el fenómeno de la polarización por concentración. Así, en el intervalo de concentración de polímero ensayado (0,025-0,2 % en peso), si se aplica un caudal de 300 l/h (2,95 m/s), no existe prácticamente polarización hasta los valores más altos de presión transmembranal (4-5 bares). Esta mejora en flujos y rechazos es menos acusada cuanto mayor es la concentración de polímero utilizada.

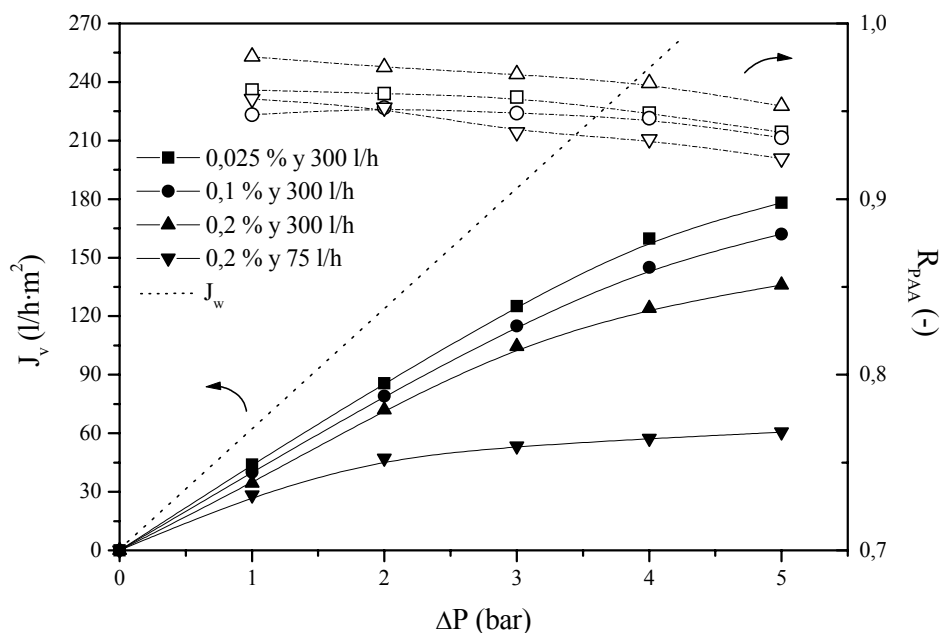


Figura 5.18. Influencia del caudal de alimentación sobre los flujos de permeado y coeficientes de rechazo de ácido poliacrílico (pH = 3, 0,15 M NaNO_3 , 50 °C).

Para minimizar los efectos de la polarización por concentración se ha de trabajar con una concentración de ácido poliacrílico inferior a 0,1 % en peso, con un caudal de alimentación de 300 l/h (2,95 m/s), y no superando la presión transmembranal el valor de 4 bares.

Los coeficientes de rechazo de polímero son ligeramente superiores a los obtenidos con PEI (Pérez, 2.004), debido al mayor peso molecular del polímero utilizado en la actual investigación. Dada la importancia que el coeficiente de rechazo del soluto macromolecular tiene sobre la eficacia del proceso de retención del ion metálico, en los experimentos en los que se estudie la retención de iones metálicos en presencia de PAA se utilizó una disolución de polímero previamente diafiltrada, de la que ya se habían eliminado las fracciones de bajo peso molecular.

ii) Influencia del pH

Una variable de operación importante es el valor del pH del medio, puesto que influye de manera determinante sobre los equilibrios de formación de complejos entre el ácido poliacrílico y los iones metálicos (apartados 5.1 y 5.3) y además altera la configuración estructural del PAA en disolución (Leyte y Mandel, 1.964; Mathieson y McLaren, 1.965; Volchek y col., 1.993; De Stefano y col., 2.003; Cañizares y col., *J. Membrane Sci.*, 2.005).

En la figura 5.19 se muestran los resultados de los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero obtenidos para disoluciones de ácido poliacrílico 0,1 % en peso, para un caudal de alimentación de 125 l/h (1,23 m/s) y una temperatura 25 °C, a diferentes valores de pH.

Puede observarse un aumento de los flujos de permeado con el pH del medio, cuando éste varía desde 1 a 7, valor a partir del cual permanece prácticamente constante. Por otro lado, los coeficientes de rechazo de polímero son siempre superiores a 0,95, obteniéndose los valores más bajos para pH 1 y 3.

Ambas tendencias pueden explicarse teniendo en cuenta el efecto del pH sobre el grado de disociación de los grupos funcionales carboxílicos y sobre la conformación estructural del PAA. Para valores ácidos de pH, la mayor parte de las moléculas de polímero no están disociadas, por lo que el polímero está poco cargado. No se producen fuerzas de repulsión electrostáticas ni intramoleculares ni intermoleculares. Como consecuencia de este hecho, las moléculas de PAA son muy flexibles y tienden a agregarse mediante puentes de hidrógeno, adquiriendo una conformación de ovillo macromolecular, lo que favorece los fenómenos de polarización, de adsorción y de ensuciamiento de la membrana, produciéndose un descenso en los flujos de permeado. El fenómeno de polarización es más acusado a pH 1 y 3, lo que conduce también a un descenso en los coeficientes de rechazo del polímero.

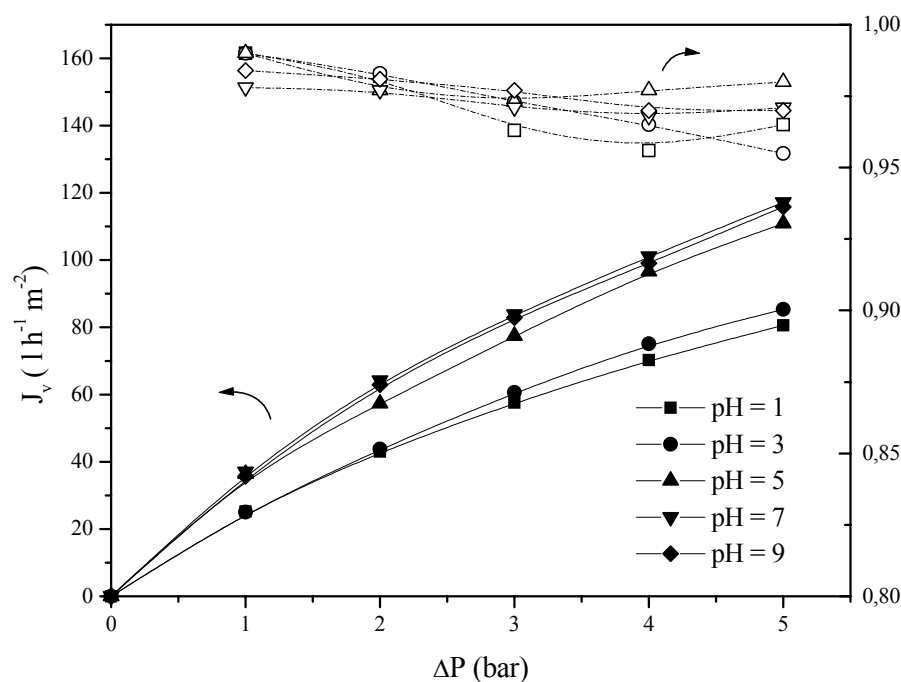


Figura 5.19. Influencia del pH sobre los flujos de permeado y coeficientes de rechazo de ácido poliacrílico ([PAA]= 0,1 % en peso, 1,23 m/s, 0,15 M NaNO₃, 25°C).

Sin embargo, cuando se va aumentando paulatinamente el pH de la disolución, la disociación del polielectrolito se da en mayor medida. El aumento de las cargas negativas (grupos carboxilato) favorece las repulsiones intramoleculares e intermoleculares. Las cadenas de polímero adquieren una conformación lineal, al mismo

tiempo que se producen repulsiones entre las diferentes moléculas, por lo que la agregación de las mismas no está favorecida.

iii) Influencia de la temperatura

Por último, con objeto de analizar la influencia de la temperatura sobre la ultrafiltración de disoluciones de macrosoluto, se realizaron dos experimentos con disoluciones de PAA 0,1 % en peso, pH 3, fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 y un caudal de alimentación 100 l/h (0,98 m/s), en los que se varía la temperatura de trabajo (25 y 50 °C).

En la figura 5.20 se muestran los resultados de flujo de permeado y de coeficiente de rechazo de polímero para estos dos experimentos.

Se observa un importante aumento de los flujos de permeado con la temperatura debido a la disminución de la viscosidad de la disolución del polímero. También se aprecia un ligero descenso de los coeficientes de rechazo de polímero con la temperatura, debido a que a mayor temperatura las cadenas de polímero son más flexibles. Bajo el efecto combinado de la presión y la temperatura, las moléculas de polímero pueden deformarse, pudiendo atravesar más fácilmente la membrana. Además, como a mayor temperatura se producen unos flujos de permeado más altos, también es probable que haya un mayor arrastre mecánico de moléculas de polímero a través de la membrana. De todos modos, este descenso en los coeficientes de rechazo no es demasiado acusado, y la operación a 50 °C supone una buena medida para combatir la polarización por concentración.

A partir del estudio de las disoluciones de ácido poliacrílico de peso molecular 250.000 g/mol, puede concluirse que, operando con una membrana cerámica de MWCO 10.000 Da, pueden alcanzarse elevados coeficientes de rechazo de polímero (y en consecuencia, de metal si éste estuviera unido al polímero). Además, pueden minimizarse los efectos perjudiciales de la polarización por concentración si se trabajan con disoluciones de PAA de concentración 0,1 % en peso, fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 , una velocidad de alimentación de 2,95 m/s, una presión transmembranal no superior a 4 bares y una temperatura de operación de 50 °C.

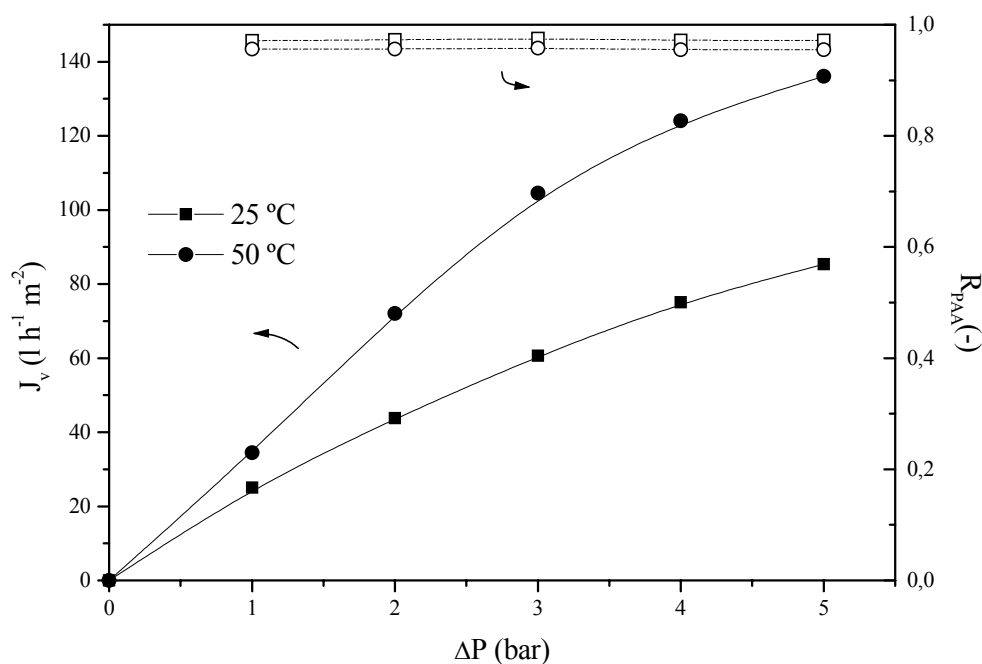


Figura 5.20. Influencia de la temperatura sobre los flujos de permeado y coeficientes de rechazo de ácido poliacrílico (0,1 % PAA, pH = 3, 0,98 m/s, 0,15 M NaNO₃).

5.2.3.5. Disoluciones de poliacrilato sódico

Con objeto de estudiar la influencia del peso molecular del polímero sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo, se realizaron experimentos con la sal sódica de un ácido poliacrílico (PAASS) con un peso molecular de 30.000 g/mol.

Debido a esta disminución de peso molecular, se elevó la concentración de polímero ensayada hasta valores de 0,4-0,5 % en peso, lo que permitió tener una mayor capacidad de retención de iones metálicos. Esta concentración es del orden de la utilizada con PEI (Pérez, 2.004).

En los experimentos con poliacrilato sódico se ha ensayado un nuevo método para minimizar la polarización por concentración, la disminución del diámetro hidráulico de la membrana mediante la inserción de una varilla de 5 mm de diámetro en su eje. Para conseguir este objetivo, fue necesario utilizar un módulo de salidas laterales, apartado 4.1.2 de esta memoria.

Con esta varilla se reduce la sección transversal del módulo (de $2,82 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ a $8,67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$), se fomenta la turbulencia en la pared de la membrana y se minimizan los efectos negativos del ensuciamiento y de la polarización por concentración. Esta modificación en el módulo permite conseguir elevadas velocidades tangenciales (4 m/s) sin necesidad de que el caudal de alimentación sea muy alto (120 l/h). No se aprecia tampoco un aumento elevado de la pérdida de carga en el módulo. De este modo, esta serie de experimentos puede realizarse con una bomba con menor potencia que la utilizada en los experimentos de PAA. Esto supone un doble beneficio, puesto que se reduce tanto la inversión como el consumo energético.

Los resultados de los experimentos que componen este apartado ya han sido aceptados para ser publicados en sendas comunicaciones en el 7º Congreso Mundial de Ingeniería Química (Cañizares y col., 2.005) y en la Conferencia sobre Desalinización y Medioambiente (Cañizares y col., 2.005). Además, se ha enviado un artículo para la edición especial que la revista *Desalination* dedicará a esta última Conferencia (Cañizares y col., *Desalination*, 2.005).

i) Influencia de la fuerza iónica

En la figura 5.21 se muestran los flujos de permeado obtenidos en dos experimentos a diferente fuerza iónica (0 y 0,15 M en NaNO_3) con una concentración de poliacrilato sódico 0,5 % en peso, un caudal de alimentación de 130 l/h (velocidad tangencial 4,17 m/s), 50 °C y pH = 8 (el natural de una disolución al 0,5 % en peso de poliacrilato sódico). En la misma figura se muestran, a modo comparativo, los flujos obtenidos con disolvente puro y con PAA de concentración 0,1 % en peso y velocidad 2,95 m/s.

Puede observarse cómo el fenómeno de polarización por concentración no se da debido a la elevada turbulencia impuesta. Se consiguen unos flujos de permeado relativamente elevados incluso habiendo incrementado hasta 0,5 % la concentración de polímero utilizada. Como referencia se puede tomar la curva que se obtenía para una disolución de PAA de concentración 0,1 % en peso, utilizando un caudal de alimentación de 300 l/h (2,95 m/s). Además, no se aprecia una influencia importante de

la fuerza iónica sobre los flujos de permeado, al menos dentro del intervalo estudiado (0-0,15 M en NaNO_3).

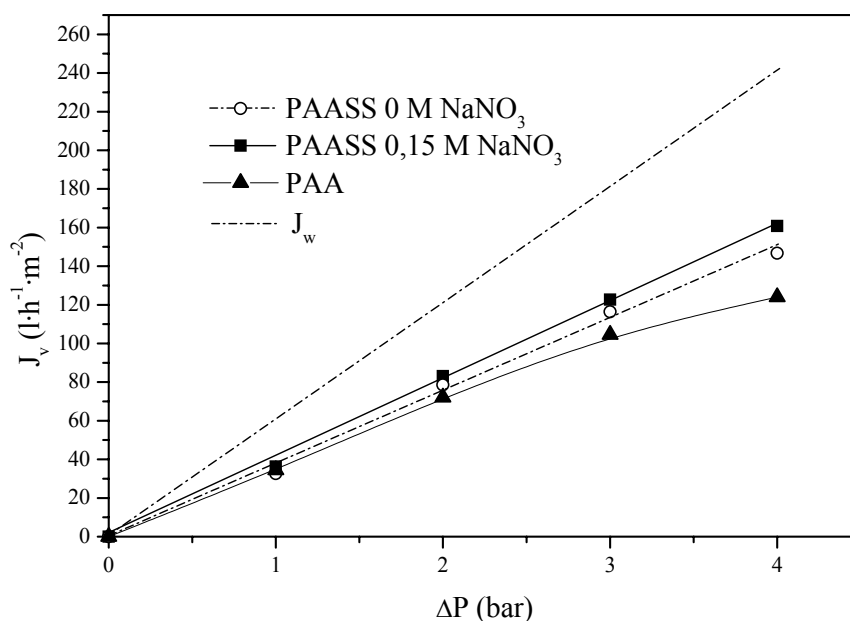


Figura 5.21. Influencia de la fuerza iónica sobre los flujos de permeado de poliacrilato sódico ([PAASS]= 0,5 % en peso, 4,17 m/s, 50 °C, pH 8).

Los coeficientes de rechazo de polímero se indican en la figura 5.22. Se aprecia que, a pesar de utilizar disoluciones de polímero sin diafiltrar, se obtienen coeficientes de rechazo muy buenos. Algo mejores que los que se obtenían para el PAA debido a que, en el caso del PAASS, el fenómeno de polarización por concentración se da en menor medida por la elevada turbulencia impuesta.

Asimismo, se observa que un aumento de la fuerza iónica produce un descenso de los coeficientes de rechazo de polímero de aproximadamente un 5 %. Este hecho es debido a que la presencia de fuerza iónica supone una disminución del radio de giro de la molécula, que tiene mayor facilidad para atravesar la membrana (Rosiak y col., 2.000). De todos modos, los coeficientes de rechazo siguen siendo muy elevados para una disolución de polímero sin diafiltrar.

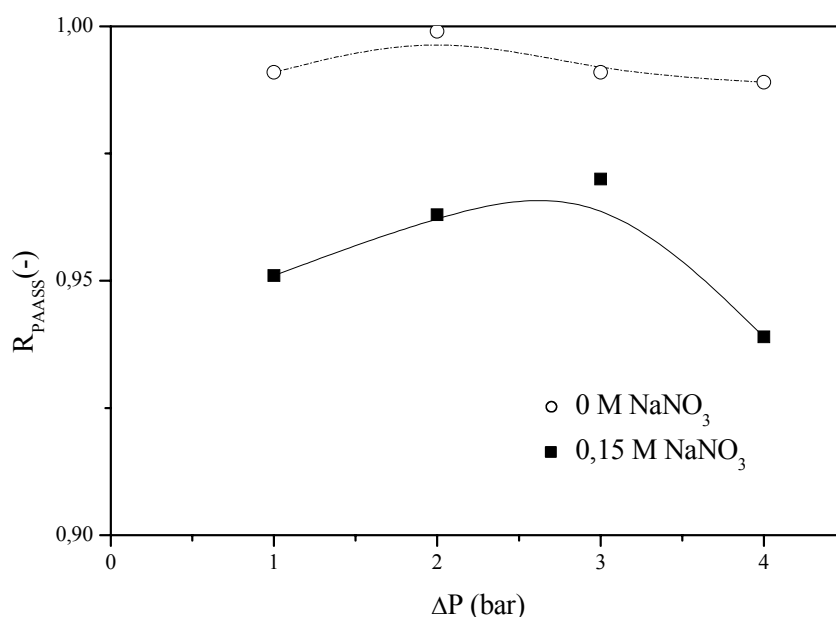


Figura 5.22. Influencia de la fuerza iónica sobre los coeficientes de rechazo de poliacrilato sódico ([PAASS]= 0,5 % en peso, 4,17 m/s, 50 °C, pH 8).

ii) Influencia de la concentración de polímero

A continuación, se analiza la influencia de la concentración de poliacrilato sódico sobre los flujos de permeado en experimentos donde se mantiene constante la fuerza iónica (0,15 M en $NaNO_3$), la velocidad de alimentación (4,17 m/s), la temperatura (50 °C) y el pH (8).

En la figura 5.23 se muestran los flujos de permeado respecto a la presión transmembranal para experimentos con concentraciones de poliacrilato 0,1, 0,4 y 0,7 % en peso.

Las líneas de tendencia son rectas, indicando de nuevo la ausencia de polarización, dada la elevada turbulencia. La permeabilidad de la membrana (pendiente de la recta) desciende muy poco (1 %) al aumentar la concentración de polímero de 0,1 a 0,4 % en peso, mientras que baja un 15 % al aumentar la concentración de polímero hasta 0,7 %. Las variaciones en los flujos son debidas al aumento de la viscosidad cinemática de la disolución al hacerlo la concentración de polímero (tabla 5.28). Estos

valores fueron medidos a 50 °C con un viscosímetro capilar del tipo Cannon-Fenske y un baño termostatzado Tamson.

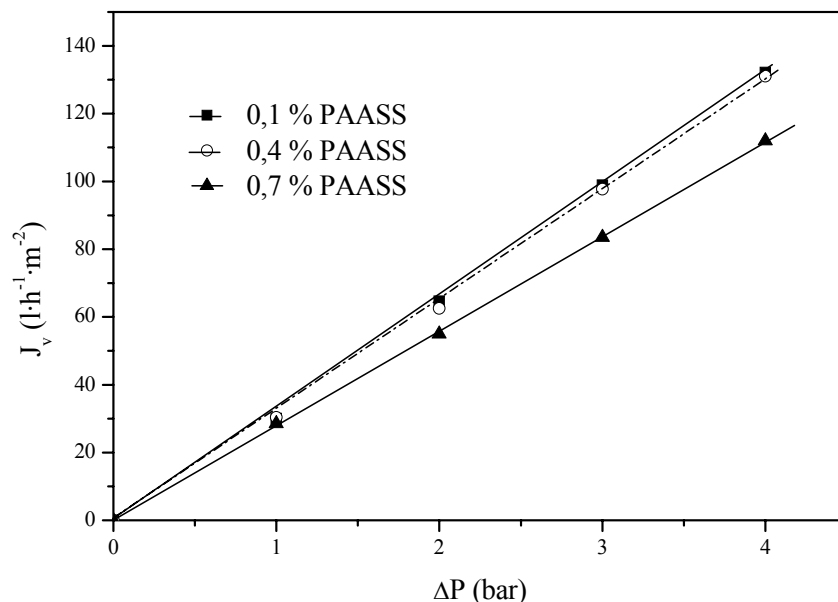


Figura 5.23. Influencia de concentración e polímero sobre los flujos de permeado de poliacrilato sódico (pH=8, $v=4,17$ m/s, 0,15 M NaNO₃, 50°C).

Tabla 5.28. Influencia de la concentración de PAASS 30.000 g/mol sobre la viscosidad cinemática a 50 °C (pH = 8).

[PAASS] (% peso)	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2
ν (cSt)	0,635	0,621	0,688	0,781	0,929	1,167

iii) Influencia del pH

Por último, se analizó la influencia del pH sobre los flujos de permeado de poliacrilato sódico, manteniéndose constantes la concentración de polímero (0,4 % en peso, que es el valor elegido para el resto de experimentos), la fuerza iónica, la velocidad de alimentación y la temperatura en los valores establecidos anteriormente. Los resultados se muestran en la figura 5.24.

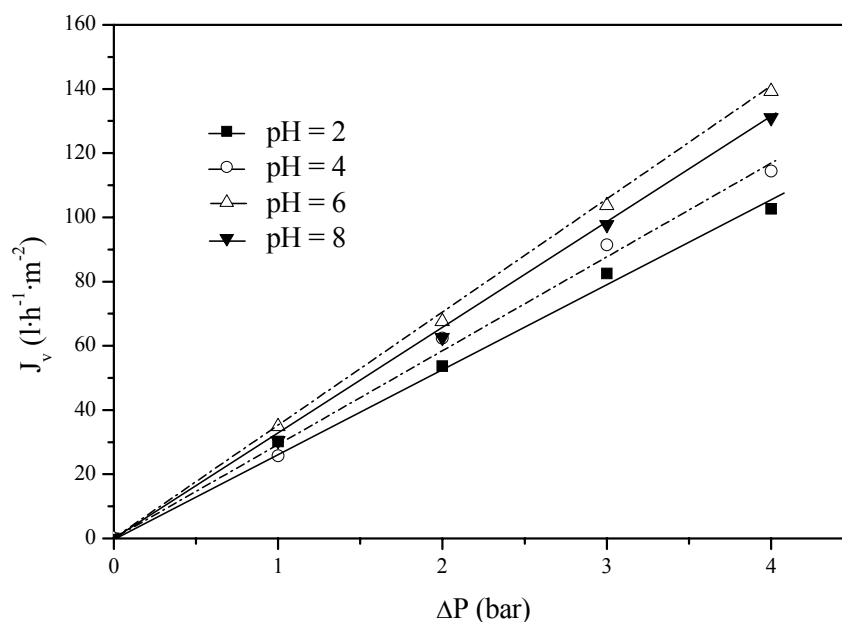


Figura 5.24. Influencia del pH sobre los flujos de permeado de poliacrilato sódico ([PAASS]=0,4 %, $v=4,17$ m/s, 0,15 M NaNO₃, 50°C).

Se aprecia un aumento de los flujos de permeado al ir elevando el pH desde 2 hasta 6. Este fenómeno ya ha sido explicado en el caso del ácido poliacrílico, teniendo en cuenta los cambios producidos en las moléculas de polímero con el pH (De Stefano y col., 2.003; Cañizares y col., *J. Membrane Sci.*, 2.005).

Cuando el pH del medio es superior a 6, también se observa un ligero descenso de los flujos de permeado debido, posiblemente, a que se puedan estar dando interacciones entre los grupos carboxilato del polímero y los centros ácidos de Lewis fuertes de la membrana de óxido de zirconio (Nawrocki y col., 1.993). Estas interacciones, en el caso de la polietileinimina, favorecerían la polarización por concentración (Pérez, 2.004). Sin embargo, en este caso, al operar con una elevada turbulencia, provocan únicamente un pequeño descenso de los flujos, sin llegarse a observar polarización en las representaciones gráficas.

Del estudio con disoluciones de poliacrilato sódico de M_w 30.000 g/mol, puede establecerse que la disminución del peso molecular del polímero y del diámetro hidráulico de la membrana son medidas acertadas para minimizar la polarización por

concentración. Además, permiten utilizar una mayor concentración de polímero (0,4 % en peso) y un menor caudal de alimentación (130 l/h) respecto de los experimentos con PAA M_w 250.000 g/mol.

5.2.3.6. Disoluciones de polímero industrial (Colloid 208)

Por último, y con objeto de mejorar la economía del proceso propuesto en este apartado, se sustituyó el ácido poliacrílico de grado analítico por un polielectrolito de grado industrial denominado Colloid 208. Por ello, fue necesario analizar también el comportamiento de la membrana frente a disoluciones de este polímero industrial.

Este producto industrial se utiliza como antiincrustante y en la formulación de detergentes. Tiene una composición del 43 % en peso en ácido poliacrílico (M_w 50.000 g/mol) parcialmente neutralizado, y un coste entre 80-100 veces inferior a los productos de grado analítico. La disolución original de polímero tiene un color ambarino, un pH de 6-6,5 y una densidad de 1.286 kg/m³.

El modo de operación fue recirculación total, se usó una concentración de Colloid 208 al 0,4 % en peso (optimizada para el PAASS) y una fuerza iónica de 0,2 M en NaNO₃. Al igual que en los experimentos con PAASS, se utilizó una temperatura de 50 °C y un caudal de alimentación de 125 l/h, que equivale a 4 m/s de velocidad tangencial, puesto que también se usaba el módulo de salidas laterales con la varilla interna.

En la figura 5.25 se muestran los resultados de flujos de permeado y de coeficientes de rechazo de polímero frente a la presión transmembranal obtenidos en este experimento.

Se observa linealidad de los resultados de flujo frente a la presión transmembranal, signo inequívoco de que en el sistema no hay polarización, a pesar de haber utilizado un polímero con un peso molecular algo superior al PAASS. Los valores

de flujo obtenidos son muy similares al experimento equivalente realizado con PAASS (a pH 6), que también se muestra en la figura 5.25, a modo comparativo.

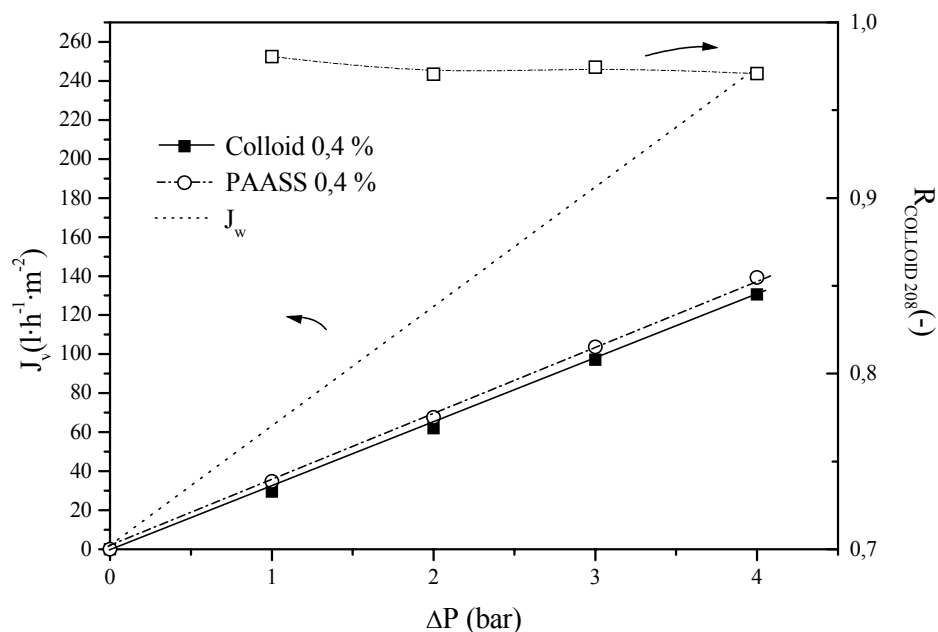


Figura 5.25. Flujos de permeado y coeficientes de rechazo de *Colloid 208* frente a presión transmembranal ([Polímero]=0,4 %, $v=4$ m/s, 0,2 M NaNO₃, 50°C, pH 6).

En referencia a los coeficientes de rechazo de polímero, son todos superiores a 0,97, valor muy bueno para una disolución de polímero industrial sin diafiltrar. Es un valor superior al del experimento con PAASS debido al mayor peso molecular del *Colloid 208*.

Se puede concluir que el comportamiento hidrodinámico de ambos polímeros (PAASS y Colloid 208) es muy similar, dependiendo la posible sustitución de un polímero por el otro de la reactividad que cada uno muestre por un determinado ion metálico.

5.2.4. Conclusiones

De los resultados obtenidos en este capítulo se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. La membrana tubular cerámica (Carbosep M5 de MWCO 10.000 Da) no es capaz de rechazar microsolutos (nitrato sódico y sales de cobre, níquel, cadmio y plomo). Cuando el pH de las disoluciones utilizadas es ligeramente ácido (para evitar la formación de hidróxidos insolubles), se obtienen coeficientes de rechazo de microsolutos inferiores a 0,1.
2. La Ultrafiltración Facilitada con Polímeros (PSU) se plantea como una de las técnicas adecuadas para retener y concentrar iones metálicos. Se han determinado las condiciones experimentales más adecuadas para los experimentos de ultrafiltración, utilizando los tres polímeros propuestos en este estudio. En la búsqueda de estas condiciones, se ha pretendido conseguir los valores más elevados posibles para los flujos de permeado (entre 120-150 l/hm²) y para los coeficientes de rechazo de polímero (entre 0,95-0,97), minimizando los efectos de la polarización por concentración. Además, el coeficiente de rechazo de polímero (y por lo tanto el del ion metálico que se uniera completamente a él) podría elevarse si las disoluciones de polímero se sometieran a un proceso de diafiltración previa.

Las condiciones operativas más idóneas para cada uno de los polímeros son:

- a) Ácido poliacrílico (250.000 g/mol): concentración 0,1 % en peso, fuerza iónica 0,15 M en NaNO₃, temperatura 50 °C, presión transmembranal 4 bares y una velocidad de alimentación de 2,95 m/s.
- b) Poliacrilato sódico (30.000 g/mol) y Colloid 208 (50.000 g/mol): concentración 0,4 % en peso, fuerza iónica 0,15-0,2 M en NaNO₃, temperatura 50 °C, presión transmembranal 4 bares y una velocidad de alimentación de 4,17 m/s (módulo de salidas axiales y varilla interna).

5.2.5. Bibliografía

- Aliane, A.; Bounatiro, N.; Cherif, A. T.; Akretche, D. E., *Removal of Cr from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using water-soluble macroligands*, Water Res. 35(9) (2.001) 2.320-2.326.
- Baticle, P.; Kiefer, C.; Lakhchaf, N.; Leclerc, O.; Persin, M.; Sarrazin, J., *Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltration-electrolysis*, Sep. Purif. Technol. 18 (2.000) 195-207.
- Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 253(1-2) (2.005) 149-163.
- Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; García, L., *Scale up and economic improvement of a polymer-enhanced ultrafiltration process for the recovery of copper*, 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow (Reino Unido) (2.005).
- Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Villajos, M. T., *Modelling and process improvement of a batch polyelectrolyte enhanced ultrafiltration process for the recovery of copper*, Desalination (2.005). En prensa.
- Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Villajos, M. T., *Modelling and process improvement of a batch polyelectrolyte enhanced ultrafiltration process for the recovery of copper*, Conference on Desalination and Environment, Santa Margherita Ligure (Italia) (2.005).
- De Stefano, C.; Gianguzza, A.; Piazzese, D.; Sammartano, S., *Quantitative parameters for the sequestering capacity of polyacrylates towards alkaline earth metal ions*, Talanta 61 (2.003) 181-194.
- Dumon, S.; Barnier, H., *Ultrafiltration of protein solutions on ZrO₂ membranes. The influence of surface chemistry and solution chemistry on adsorption*, J. Membrane Sci. 74 (1.992) 289.
- Geckeler, K. E.; Volchek, K., *Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conjunction with soluble polymers*, Environ. Sci. Technol. 30 (1.996) 725-734.

- Juang, R. S.; Chen, M. N., *Measurement of binding constants of PEI with metal ions and metal chelates in aqueous media by ultrafiltration*. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1.996) 1.935-1.943.
- Juang, R. S.; Chen, M. N., *Retention of copper(II)-EDTA chelates from dilute aqueous solutions by a polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process*, J. Membrane Sci. 119 (1.996) 25-37.
- Korus, I.; Bodzek, M.; Loska, K., *Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation-ultrafiltration process*, Sep. Purif. Technol. 17 (1.999) 111-116.
- Leyte, J. C.; Mandel, M., *Potentiometric behaviour of PAA*, J. Polym. Sci. A 2 (1.964) 1.879-1.891.
- Mathieson, A. R.; McLaren, J. V., *Potentiometric study of the conformational transition in PAA*, J. Polym. Sci. A 3 (1.965) 2.555-2.565.
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Cap. 1-4, Kluwer Academic Publishers (1.998).
- Müslehiddinoglu, J.; Uludag, Y.; Özbelge, H. Ö.; Yilmaz, Y., *Determination of heavy metal concentration in feed and permeate streams of polymer enhanced ultrafiltration process*, Talanta 46 (1.998) 1.557-1.565.
- Nawrocki, J.; Rigney, M. P.; McCormick, A.; Carr, P. W., *Chemistry of zirconia and its use in chromatography*, J. Chromatography A 657 (1.993) 229-282.
- Noordman, T.; Vonk, P.; Damen, V.; Brul, R.; Schaafsma, S.; de Haas, M.; Wasselingh, J., *Rejection of phosphates by ZrO₂ ultrafiltration membrane*, J. Membrane Sci. 135 (1.997) 203.
- Pérez, Á., *Tecnología PSU para la recuperación de metales pesados*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha (2.004).
- Rosiak, J. M.; Janik, I.; Kadlubowski, S.; Kozicki, M.; Kujawa, P.; Stasica, P.; Ulanski, P., *Radiation Formation of Hydrogels for Biomedical Applications*, The International Atomic Energy Agency's report (2.000).
- Scott, K.; Hughes, R., *Industrial Membrane Separation Technology*, Cap. 1-4, Blackie Academic & Professional (1.996).

- Tomida, T.; Inoue, T.; Tsuchiya, K.; Masuda, S., *Concentration and/or removal of metal ions using a water-soluble chelating polymer and a microporous hollow fiber membrane*, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1.994) 904-906.
- Tomida, T.; Katoh, M.; Inoue, T.; Minamino, T.; Masuda, S., *Transient analysis of mass-transfer rate in recovering metal ions using a microporous hollow fiber membrane and a water-soluble chelating polymer*, Sep. Sci. Technol. 33(15) (1.998) 2.281-2.293.
- Tomida, T.; Hamaguchi, K.; Tunashima, S.; Katoh, M.; Masuda, S., *Binding properties of a water soluble polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid)*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2.001) 3.557-3.562.
- Van Oers, C. W.; Vorstman, M. A. G.; Muijselaar, W. G. H. M.; Kerkhof, P. J. A. M., *Unsteady-state flux behaviour in relation to the presence of a gel layer*, J. Membrane Sci. 73 (1.992) 231-246.
- Volchek, K.; Krentsel, E.; Zhilin, Yu. Shtereva, G.; Dytnerky, Yu., *Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals*. J. Membrane Sci. (1.993) 79, 253-272.
- Vonk, P., *Diffusion of large molecules in porous structures*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de Groningen (1.994).
- Wijmans, J. G.; Nakao, S.; Van der Berg, J. W. A.; Troelstra, F. R.; Smolders, C. A., *Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layer in ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 22 (1.985) 117-135.
- Zeman, L. J.; Zydney, A. L., *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Cap. 5, 7 y 8, Marcel Dekker, Inc., (1.996).

5.3. PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO EN MODO DISCONTINUO

5.3.1. Generalidades

En este apartado se analiza la viabilidad técnica del proceso de ultrafiltración facilitada con polímeros solubles en agua (PSU). Para ello, se estudiará:

- 1) la separación selectiva y concentración del metal pesado,
- 2) la regeneración del polímero y la recuperación del metal pesado.

La variable de operación más importante, sin lugar a dudas, es el pH de las disoluciones ensayadas. Su valor afectará a los equilibrios químicos que tienen lugar en la disolución acuosa y, por consiguiente, al valor de los coeficientes de rechazo del metal (Strathmann, 1.980; Geckeler y Volchek, 1.996).

En la figura 2.11 se esquematizaban las 4 etapas de las que consta el proceso PSU. En la etapa 1) se produce la formación de los complejos macromoleculares entre los iones metálicos y los polímeros solubles en agua. En esta etapa la variable más importante es el pH de formación de los complejos.

Si la mayoría de iones metálicos están en forma de complejo, el conjunto puede ser retenido por una membrana de ultrafiltración (etapa 2), produciéndose una concentración de ambos (Geckeler y col., 1.980; Shkinev y col., 1.989). El proceso de retención puede realizarse en modo discontinuo (estudiado en este apartado) o en modo semi-continuo (estudiado en el apartado 5.4). Esta etapa puede servir también para separar el ion objetivo de otros iones, que no formen complejos, presentes en la disolución a tratar (Spivakov y col., 1.985; Geckeler y col., 1.986).

A continuación, tiene lugar la etapa 3) de ruptura de los complejos retenidos previamente. En esta etapa, el parámetro de operación más importante vuelve a ser el pH. En la etapa 4), la disolución resultante es sometida a un segundo proceso de ultrafiltración, donde se separan los iones metálicos objetivo del polímero regenerado, que puede reutilizarse de nuevo en la etapa 1).

5.3. Proceso de ultrafiltración a escala de laboratorio en modo discontinuo

El modo de operación discontinuo consiste en la extracción de la corriente permeado que se va generando, produciéndose por lo tanto una concentración de los solutos retenidos en el reactor de alimentación con el tiempo. Si el aumento de la concentración de soluto retenido provoca también un aumento de la viscosidad de la disolución alimento (como ocurre en el caso de los polímeros solubles en agua), también tendrá lugar un continuo descenso del flujo volumétrico de permeado.

Las variaciones del volumen (V) y de la concentración de soluto retenido (C_a) en el seno de la disolución con el tiempo vienen dadas por las ecuaciones:

$$\frac{dV}{dt} = -A \cdot J_v \quad [5.28]$$

$$V \frac{dC_a}{dt} = A \cdot J_v \cdot C_p \quad [5.29]$$

siendo A el área de la membrana, J_v el flujo volumétrico de permeado, y C_p la concentración del soluto estudiado en la corriente permeado (Zeman y Zydney, 1.996). Las ecuaciones [5.28] y [5.29] no pueden resolverse analíticamente. El área de membrana necesaria para desarrollar un proceso discontinuo, en el que se especifique el factor de reducción de volumen (V/V_0), puede obtenerse mediante integración numérica de dichas ecuaciones, si se dispone de datos experimentales de flujo de permeado y de concentración de soluto en el alimento durante un proceso discontinuo.

Experimentalmente, puede observarse que el volumen de alimento decrece al principio linealmente con el tiempo, pero para tiempos mayores disminuye más lentamente debido a la reducción del flujo de permeado cuando se va incrementando la concentración de la disolución alimento (Zeman y Zydney, 1.996).

Para un proceso discontinuo en el que exista polarización por concentración, Cheryan (1.986) propuso una expresión aproximada que permite resolver el sistema de ecuaciones diferenciales antes planteado y calcular el área de membrana necesaria para alcanzar una determinada reducción de volumen (V/V_0):

$$A = \left[\frac{V_0}{k \cdot \ln(C_m/C_{a0}) \cdot t} \right] \left\{ \frac{1 - V/V_0}{0,33 + 0,67 \cdot \left[1 + \frac{\ln(V/V_0)}{\ln(C_m/C_{a0})} \right]} \right\} \quad [5.30]$$

donde k es el coeficiente de transferencia de materia y C_m la concentración de soluto en las inmediaciones de la membrana, que se pueden calcular mediante el modelo de la capa límite estacionaria (apartado 5.3.1.1).

En el modo de operación discontinuo se van a poder observar de una forma más evidente dos de los factores que suelen limitar el flujo de permeado en los procesos de ultrafiltración: la polarización por concentración y el ensuciamiento.

5.3.1.1. Transferencia de materia en procesos de ultrafiltración

En este apartado se analizan dos de los fenómenos que mayor influencia tienen sobre los parámetros de diseño de los procesos de membrana y, concretamente, sobre la operación de ultrafiltración. Estos fenómenos son la polarización por concentración y el ensuciamiento.

a) Polarización por concentración

Uno de los fenómenos que provoca el descenso de los flujos de permeado y de los coeficientes de rechazo de soluto para las disoluciones que contienen solutos macromoleculares respecto de las de disolvente puro es la polarización por concentración.

Este fenómeno se produce por la acumulación de moléculas de soluto en las inmediaciones de la membrana, lo que supone una resistencia adicional a la transferencia de materia a través de la misma. Hay distintas condiciones experimentales que favorecen esta acumulación de soluto: elevadas presiones transmembranales, elevada concentración de soluto, baja turbulencia en la disolución alimento, etc. La polarización por concentración provoca un descenso reversible del flujo de permeado y

de los coeficientes de rechazo, que pueden mejorarse si se modifican las condiciones experimentales.

Existen diferentes modelos que describen los flujos de permeado obtenidos en la región de operación controlada por la transferencia de materia en un proceso de ultrafiltración (Zeman y Zydney, 1.996; Mulder, 1.998).

Cada uno de estos modelos pretende dar una interpretación a la polarización por concentración. Debido a que los modelos de la presión osmótica, de la capa de gel y de la doble capa eléctrica suelen restringirse a la ultrafiltración de determinados tipos de soluto (sales, proteínas, etc.), se ha considerado más apropiado aplicar un modelo genérico para la interpretación de los resultados de este apartado. Por este motivo, será el modelo de la capa límite estacionaria el que sea explicado con más detalle.

i) Modelo de la capa límite estacionaria

El flujo de fluido a través de la membrana debido a la presión aplicada origina un transporte convectivo de soluto hacia la superficie de la misma (figura 5.26). Si este soluto es rechazado completa o parcialmente, el flujo de dicho soluto hacia la membrana es mayor que su flujo a través de ésta, generándose una acumulación de soluto en la superficie de la membrana.

El modelo de la capa límite estacionaria considera que existe una capa de espesor δ adyacente a la membrana, donde se forma un perfil de concentraciones creciente. Este perfil tiene un valor mínimo en el seno de la disolución (C_a) y un valor máximo en la superficie de la membrana (C_m) (Wijmans y col., 1.985; Gekas y Hallstroem, 1.987; Van Oers y col., 1.992). El perfil de concentraciones provoca un flujo retrodifusivo de soluto en dirección al seno de la disolución alimento.

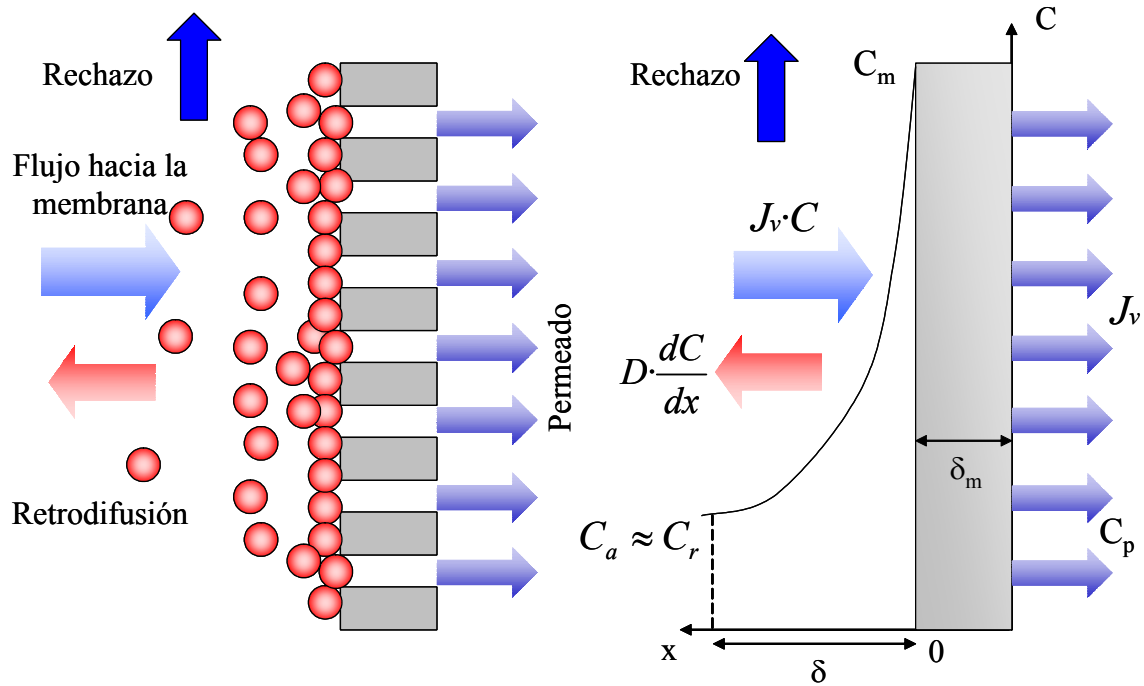


Figura 5.26. Modelo de la capa límite estacionaria.

La ecuación general de conservación de soluto para el sistema considerado está compuesta por los términos que representan el flujo convectivo, el flujo retrodifusivo y el flujo de permeado a través de la membrana. Dicha ecuación de conservación en forma diferencial tiene por expresión:

$$J_v \cdot C + D \frac{dC}{dx} = J_v \cdot C_p \quad [5.31]$$

donde J_v es el flujo de permeado, C es la concentración de soluto, D es el coeficiente de difusión del soluto a través de la membrana y x es el eje perpendicular a la superficie de la membrana.

Si se aplican las condiciones de la capa límite laminar adyacente a la membrana:

$$x = 0 \Rightarrow C = C_m \quad [5.32]$$

$$x = \delta \Rightarrow C = C_a \quad [5.33]$$

integrando, se consigue una expresión para el flujo volumétrico de permeado en términos de la fuerza impulsora total de concentración:

$$J_v = (D/\delta) \cdot \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_a - C_p}\right) \quad [5.34]$$

El término $D/\delta = k$ es el coeficiente de transferencia de materia medido a flujo cero. Puede observarse que en esta ecuación no aparece la presión transmembranal, y ello se debe a que este modelo sólo es válido en la región controlada por la transferencia de materia (figura 2.8.b).

Este coeficiente de transferencia de materia también puede calcularse mediante correlaciones experimentales (Goldsmith, 1971) que se suelen expresar en forma adimensional:

$$Sh = \beta \cdot Re^a \cdot Sc^b \left(\frac{d_h}{L}\right)^c \quad [5.35]$$

donde $Sh = \frac{k \cdot d_h}{D}$ es el número de Sherwood (o el coeficiente de transferencia de masa adimensional); $Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d_h}{\mu}$ es el número de Reynolds; $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$ es el número de Schmidt y L es la longitud de la membrana.

El diámetro hidráulico de la membrana (d_h) se define como:

$$d_h = 4 \times \frac{\text{sección permitida al flujo}}{\text{perímetro mojado del canal}} \quad [5.36]$$

En un sistema tubular o de fibras huecas, el diámetro hidráulico es igual al diámetro de cada una de las membranas.

Los parámetros β , a , b y c son función de las condiciones de flujo de cada sistema, y sus valores aparecen en la 5.29 (Zeman y Zydney, 1.996).

Tabla 5.29. Correlaciones para el coeficiente de transferencia de masa.

Condiciones	a	b	c	β	Aproximación	Correlación
Laminar	0,33	0,33	0,33	1,86	Teórica	Leveque (1.928)
En desarrollo	0,50	0,33	0,50	0,664	Teórica	Grober y col. (1.961)
Turbulento	0,80	0,33	—	0,023	Transporte de cantidad de movimiento, calor y materia	Gekas y Hallstroem (1.987)
Turbulento	0,875	0,25	—	0,023	Teórica	Deissler (1.961)

Todas las correlaciones para el coeficiente de transferencia de materia predicen que k aumenta al hacerlo el coeficiente de difusión (D). Young y col. (1.980) proponen una ecuación que predice este coeficiente de difusión para un amplio intervalo de solutos macromoleculares que incluye proteínas:

$$D = 8,34 \cdot 10^{-8} \left(\frac{T}{\mu \cdot M_n^{1/3}} \right) \quad [5.37]$$

donde D es el coeficiente de difusión (cm^2/s); T es la temperatura absoluta; μ es la viscosidad dinámica de la disolución (cP) y M_n es el peso molecular en número de la macromolécula (g/mol).

Todas las correlaciones que aparecen en la tabla 5.29 suponen que las propiedades físicas (densidad, viscosidad, y difusividad del soluto) son constantes en toda la capa límite estacionaria adyacente a la membrana. En muchos sistemas de ultrafiltración esta aproximación puede llevar a resultados erróneos debido al elevado grado de polarización por concentración.

En la tabla 5.30 se resumen algunos valores típicos para el coeficiente de transferencia de masa en una serie de módulos de membrana (Zeman y Zydney, 1.996).

Tabla 5.30. Comparación del coeficiente de transferencia de masa para diferentes módulos (T = 25°C).

Configuración del módulo	Diámetro hidráulico, d_h (cm)	Número de Reynolds, Re	Coeficiente de transferencia de masa, k (m/s $\times 10^6$)
Fibras huecas	0,04	1.000	11
Tubular	1,0	20.000	14
Placas y marcos	0,1	2.000	9
Espiral	0,1	500	16
Celda agitada	2,0	10.000	5
Rotatorio	0,1	4.000	20

ii) Modelo termodinámico de la presión osmótica

En el modelo de la presión osmótica, se considera que el flujo de permeado provocado por la presión transmembranal, se ve reducido por la diferencia de presión osmótica entre las disoluciones que se encuentran en ambas caras de la membrana.

La presión osmótica de una disolución que contenga un determinado soluto puede venir expresada en la forma de una ecuación del virial:

$$\Pi = B_1 \cdot C + B_2 \cdot C^2 + B_3 \cdot C^3 \quad [5.38]$$

donde B_1 , B_2 y B_3 son los coeficientes osmóticos del virial, y C es la concentración del soluto (en g/l). B_1 puede expresarse en función del peso molecular del soluto como $B_1 = R \cdot T / M$, donde R es la constante de los gases ideales ($R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), T es la temperatura absoluta, y M es el peso molecular. Este coeficiente B_1 pierde importancia al tratar con solutos macromoleculares (Goldsmith, 1.971; Wijmans y col., 1.985; Van Oers y col., 1.992). De este modo, en sistemas donde existen especies macromoleculares, la presión osmótica total de la disolución vendrá dada principalmente por los electrolitos presentes y otros componentes de bajo peso molecular.

La presión osmótica es también función de la carga del soluto y de la fuerza iónica de la disolución. En general, en el caso de solutos macromoleculares que contengan grupos ionizables, la presión osmótica mínima se alcanza en el pH en el que la carga del soluto sea cero. Además, cuando aumenta la concentración de sal en el medio, la presión osmótica de la disolución tiende a decrecer, debido a que se produce un apantallamiento de las repulsiones electrostáticas entre especies cargadas.

Para presiones transmembranales muy elevadas, el flujo volumétrico de permeado se acerca a un valor constante límite, que se debe únicamente a las condiciones de transferencia de materia en el módulo de membrana. En estas condiciones, cualquier incremento en la presión transmembranal conlleva el correspondiente incremento en la diferencia de presión osmótica. Sin embargo, el flujo de permeado que predice el modelo de la presión osmótica no llega nunca a dar un valor constante independiente de la presión. Ello se debe a que la presión osmótica en la capa límite no crece indefinidamente a causa de fenómenos de precipitación o gelificación de la disolución en la superficie de la membrana.

iii) Modelo de la capa de gel

Este modelo supone que a elevadas presiones transmembranales, la concentración de soluto en la superficie de la membrana (C_m) alcanza un valor constante máximo, que corresponde a su punto de gelificación, precipitación, y/o agregación sobre la superficie de la membrana. Esta capa de gel genera una resistencia hidráulica adicional a la transferencia de materia, de modo que el flujo vendrá dado por la ecuación:

$$J_v = \frac{\Delta P}{R_m + R_c} \quad [5.39]$$

donde $R_m = 1/L_p$ es la resistencia hidráulica de la membrana y R_c es la resistencia que opone al flujo la capa de gel o torta filtrante.

A presiones transmembranales moderadas, el flujo de permeado aumenta si lo hace la presión. Sin embargo, a elevadas presiones transmembranales, la resistencia de

la capa de gel se hace proporcional a ΔP , de modo que el flujo se hace independiente de la presión. En el caso de que la concentración de soluto en el permeado (C_p) sea menor al 10 % de la del seno de la disolución (C_a), se puede considerar despreciable la primera, y la ecuación [5.34] se simplifica a:

$$J_v = k \cdot \ln\left(\frac{C_g}{C_a}\right) \quad [5.40]$$

donde C_g es la concentración de soluto en la capa de gel (Wijmans y col., 1.985; Van Oers y col., 1.992; Bhattacharjee y col., 1.996).

iv) Modelo de la doble capa eléctrica

Las interacciones electrostáticas son de particular interés en muchos sistemas de membranas, ya que numerosos solutos y membranas se hallan cargados a un determinado pH de trabajo.

La presencia de cargas de un determinado signo, tanto en el soluto, como en las paredes de los poros, crea una disminución en la concentración de iones del mismo signo en la proximidad inmediata de la superficie cargada, y un incremento de iones de signo opuesto. Esta región se conoce como *doble capa eléctrica*, cuyo espesor característico es la *longitud de Debye* (κ^{-1}):

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \cdot R \cdot T}{F^2 \cdot \sum (z_i^2 \cdot C_i)} \right)^{1/2} \quad [5.41]$$

donde ϵ es la permitividad del disolvente ($\epsilon = 6,375 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2/\text{J}\cdot\text{m}$ para el agua); R es la constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$); T es la temperatura absoluta; F es la constante de Faraday ($9,652 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$) y z_i , C_i son la carga y concentración de los iones en disolución, respectivamente. La longitud de Debye disminuye para concentraciones de sal crecientes, variando desde $\kappa^{-1} = 31 \text{ \AA}$ para una disolución de

concentración 0,01 M de NaCl, hasta $\kappa^{-1} = 7,9 \text{ \AA}$ para una disolución 0,15 M de NaCl (Zeman y Zydney, 1.996).

La presencia de dobles capas eléctricas afecta a la velocidad del transporte tanto del soluto como del disolvente a través de la membrana. El flujo de disolvente en un poro cargado es menor que en un sistema sin carga debido a interacciones electrostáticas entre el flujo de fluido y los iones en la doble capa eléctrica (*streaming potential* o flujo contra-electro-osmótico). Estas interacciones se dan en mayor medida para disoluciones con fuerzas iónicas bajas, puesto que al aumentar la concentración de sal en el medio, se produce un apantallamiento de las mismas.

b) Ensuciamiento

Otro de los factores que más ha limitado el desarrollo de la tecnología de membranas es el ensuciamiento, el cual provoca una disminución irreversible en el flujo volumétrico de permeado con el tiempo de operación. Este flujo sólo se recupera en parte si se somete a la membrana a un procedimiento de lavado y limpieza químico. A diferencia de la polarización por concentración, el ensuciamiento provoca un aumento de los coeficientes de rechazo de los solutos (Choe y col., 1.986; Zeman y Zydney, 1.996; Fane y col., 2.000; Yeh y col., 2.003).

i) Mecanismos del ensuciamiento

Dependiendo del sistema, el flujo puede caer en una o varias etapas, de manera que, normalmente, en los primeros minutos se produce un descenso rápido del flujo, seguido de una caída más gradual. Este ensuciamiento es provocado por la deposición y acumulación de los solutos de la corriente alimento sobre la superficie de la membrana y/o dentro de los poros de la misma, debido a complejas interacciones de carácter físico-químico. En la figura 5.27 aparecen representados algunos de los mecanismos de ensuciamiento más habituales (Scott y Hughes, 1.996).

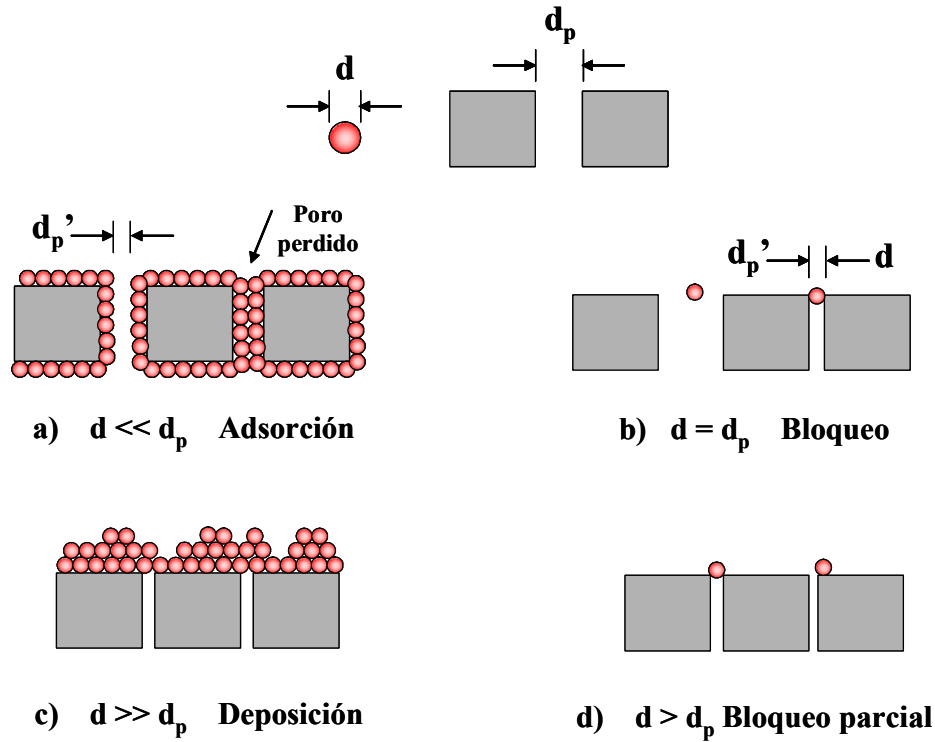


Figura 5.27. Mecanismos de ensuciamiento de la membrana: a) bloqueo interno de poros; b) bloqueo completo de poros; c) formación de torta; d) bloqueo parcial de poros.

El descenso del flujo con el tiempo durante la filtración a presión constante fue analizado por Hermia (1.982) para el caso de la filtración en profundidad. Cuando la filtración es tangencial es necesario introducir un término de eliminación por convección.

El estudio de la filtración tangencial ha mostrado que en los primeros minutos suele darse siempre el bloqueo de poros y, posteriormente, se puede evolucionar hacia otro tipo de ensuciamiento. De esta manera, las ecuaciones derivadas de la teoría de Hermia son:

$$\text{Bloqueo completo de poros: } J_{v,t} = J_0 \left(1 + \frac{1}{2} K_S \cdot A \cdot J_0 \cdot t \right)^{-2} \quad [5.42]$$

$$\text{Bloqueo parcial de poros: } J_{v,t} = J_0 (1 + K_i \cdot A \cdot J_0 \cdot t)^{-1} \quad [5.43]$$

$$\text{Bloqueo por formación de torta: } J_{v,t} = J_0 \left[1 + 2 \cdot K_c \cdot (A \cdot J_0)^2 \cdot t \right]^{-1/2} \quad [5.44]$$

donde $J_{v,t}$ es el flujo de permeado ($l/h \cdot m^2$) para un tiempo t (h), J_0 es el flujo de permeado inicial ($l/h \cdot m^2$), K_S es la constante de bloqueo de poros (l^{-1}), K_i es la constante de bloqueo intermedio de poros (l^{-1}), K_c es la constante de formación de torta (h/l^2) y A es el área de la membrana (m^2).

Estos tres mecanismos de ensuciamiento se pueden expresar por medio de una ecuación generalizada:

$$J_{v,t} = J_0 \left[1 + k \cdot (2 - n) \cdot (A \cdot J_0)^{(2-n)} \cdot t \right]^{1/(n-2)} \quad [5.45]$$

donde k puede sustituirse por su constante correspondiente y n puede valer 1,5, 1 y 0, para bloqueo completo, bloqueo parcial y formación de torta, respectivamente (Scott y Hughes, 1.996).

Existen otros muchos modelos matemáticos que relacionan el flujo de permeado con el tiempo o el volumen de permeado para procesos donde se da el ensuciamiento. Estos modelos suelen ser de tipo exponencial y algunos de ellos se citan a continuación:

$$J_{v,t} = J_0 \cdot t^{-b} \quad [5.46]$$

$$J_{v,t} = J_0 \cdot e^{-b \cdot t} \quad [5.47]$$

$$J_{v,t} = J_\infty + k \cdot e^{-b \cdot t} \quad [5.48]$$

$$J_{v,t} = J_0 \cdot V^{-b} \quad [5.49]$$

donde J_∞ es el flujo límite o de estado estacionario y V es el volumen de permeado. Las constantes b y k caracterizan el proceso de ensuciamiento y se denominan índices de ensuciamiento. Estas ecuaciones son empíricas y no tienen significado físico. De hecho, aunque matemáticamente puedan reproducir los valores experimentales de flujo en el intervalo de tiempo estudiado, no son demasiado recomendables para extrapolar resultados a tiempos muy grandes. Por ejemplo, las ecuaciones [5.46], [5.47] y [5.49] darían un flujo nulo a tiempo infinito.

ii) Factores que afectan al ensuciamiento

Es difícil establecer reglas generales acerca de los factores que afectan al ensuciamiento de una membrana. Es evidente que será necesario considerar simultáneamente los siguientes aspectos: las características de la membrana, las propiedades de los solutos presentes en la disolución alimento, la configuración del proceso y las variables de operación.

A continuación, se detallan algunas de las observaciones generales que pueden ayudar a comprender los mecanismos del ensuciamiento y, por consiguiente, a minimizarlo.

- La membrana que teóricamente sufre menos ensuciamiento es una que presente características hidrofílicas, puesto que no absorberá fácilmente compuestos que tengan naturaleza hidrofóbica o anfotérica.
- El aumento de la concentración de sales minerales en la superficie de la membrana puede provocar que éstas superen su producto de solubilidad, sobre todo para valores de pH elevados.
- El incremento en la temperatura provoca una disminución de la viscosidad de la disolución y un aumento del coeficiente de difusión, lo que eleva el flujo neto de permeado.
- El aumento en el caudal de alimentación provoca un incremento en la velocidad de flujo sobre la membrana (régimen turbulento). De este modo se consiguen arrastrar materiales depositados sobre su superficie y, consecuentemente, disminuir la resistencia adicional creada por la capa de ensuciamiento.
- Cuando la presión transmembranal aplicada se halla por debajo de la necesaria para formar la capa de gel sobre la membrana, un incremento de presión conlleva un incremento en el flujo. Sin embargo, si la presión transmembranal aplicada es muy elevada, la capa límite de polarización por concentración alcanza su concentración límite, y el flujo se hace independiente de la presión y pasa a estar controlado por la

transferencia de materia. A partir de este punto, cualquier incremento de presión sólo aumenta el flujo momentáneamente, hasta que, alcanzado el equilibrio entre el transporte de soluto desde y hacia la superficie de la membrana, el flujo permanece prácticamente constante. Esta situación cambia cuando se forma, por ensuciamiento, una capa de partículas sobre la membrana, que se ve comprimida a altas presiones. Aquí, un incremento de presión da como resultado un flujo menor.

5.3.2. Objetivos y planificación experimental

En este apartado se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la influencia de las variables de operación sobre los parámetros de diseño de un proceso discontinuo de ultrafiltración desarrollado a escala de laboratorio.
- Establecer las condiciones de operación que permitan llevar a cabo satisfactoriamente las etapas que constituyen el proceso global:
 - 1) separación selectiva y concentración del metal,
 - 2) regeneración del polímero y recuperación del metal.
- Desarrollar un modelo físico-matemático que reproduzca las etapas de retención del metal y de regeneración del polímero.
- Analizar los factores que limitan el flujo de permeado: la polarización por concentración y el ensuciamiento.

Como se apuntó anteriormente, en la mayoría de los experimentos que constituyen este apartado 5.3 se han utilizado disoluciones acuosas de los polímeros previamente diafiltradas, con el objeto de conseguir coeficientes de rechazo de polímero superiores a 0,95. De este modo, para los valores de pH en los que los iones metálicos formen complejo con estos polímeros, los coeficientes de rechazo de los metales también serán lo suficientemente elevados. La única excepción fue el Colloid 208,

puesto que se utilizaron disoluciones preparadas directamente a partir del producto industrial.

Para conseguir los objetivos anteriormente expuestos se han realizado varios experimentos de ultrafiltración con disoluciones de polímero y de complejo macromolecular polímero-metal, en el modo de operación discontinuo. Las condiciones experimentales de cada uno de estos experimentos aparecen detalladas, por series de ensayos, en las tablas 5.31 a 5.33.

Tabla 5.31. Experimentos de ultrafiltración en modo discontinuo con ácido poliacrílico.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
D-01	PAA	0,1 %	0,15	3	2,95	50	4	Sal. axiales
D-02	PAA	0,1 %	0,15	4	2,95	50	4	Sal. axiales
D-03	PAA	0,1 %	0,15	5	2,95	50	4	Sal. axiales
D-04	PAA Cu (II)	0,1% 200 ppm	0,15	3	4	25	4	Varilla interna
D-05	PAA Cu (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	5	4	25	4	Varilla interna
D-06	PAA Ni (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	3	4	25	4	Varilla interna
D-07	PAA Ni (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	4,4	4	25	4	Varilla interna
D-08	PAA Ni (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	5,4	4	25	4	Varilla interna
D-09	PAA Cd (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	2,9	4	25	4	Varilla interna
D-10	PAA Cd (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	4,1	4	25	4	Varilla interna
D-11	PAA Cd (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	5,3	4	25	4	Varilla interna
D-12	PAA Pb (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	2,2	4	25	4	Varilla interna
D-13	PAA Pb (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	3,4	4	25	4	Varilla interna
D-14	PAA Pb (II)	0,1 % 200 ppm	0,15	4,6	4	25	4	Varilla interna
D-15	PAA Cd (II) Pb (II)	0,1 % 12,5 ppm 12,5 ppm	0,15	2	2,95	50	5	Sal. axiales
D-16	PAA Cd (II) Pb (II)	0,1 % 12,5 ppm 12,5 ppm	0,15	3	2,95	50	5	Sal. axiales
D-17	PAA Cd (II) Pb (II)	0,1 % 12,5 ppm 12,5 ppm	0,15	4	2,95	50	5	Sal. axiales
D-18	PAA Cd (II) Pb (II)	0,1 % 12,5 ppm 12,5 ppm	0,15	5	2,95	50	5	Sal. axiales

Tabla 5.32. Experimentos de ultrafiltración en modo discontinuo con poliacrilato sódico.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
D-19	PAASS Cu (II)	0,4 % 160 ppm	0,2	2	4,17	50	4	Varilla interna
D-20	PAASS Cu (II)	0,4 % 160 ppm	0,2	4	4,17	50	4	Varilla interna
D-21	PAASS Cu (II)	0,4 % 160 ppm	0,2	6	4,17	50	4	Varilla interna

Tabla 5.33. Experimentos de ultrafiltración en modo discontinuo con Colloid 208.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Módulo
D-22	Colloid Cu (II)	0,4 % 160 ppm	0,2	2	4,17	50	4	Varilla interna
D-23	Colloid Cu (II)	0,4 % 160 ppm	0,2	4	4,17	50	4	Varilla interna
D-24	Colloid Cu (II)	0,4 % 160 ppm	0,2	6	4,17	50	4	Varilla interna

5.3.3. Discusión de resultados

A diferencia de lo realizado en un trabajo anterior (Pérez, 2.004), donde se perseguía caracterizar un sistema en el que la polarización se daba en gran medida, en este trabajo se evalúan diferentes métodos que intentan minimizar este fenómeno.

En este sentido, se han seguido diferentes estrategias, además de las reseñadas en el capítulo 5.2, se ha utilizado un elevado caudal de alimentación (hasta 300 l/h), se ha aumentado la temperatura de trabajo (de 25 a 50 °C) o bien, se ha ensayado un módulo de membrana con diámetro hidráulico reducido (lo que permite disminuir el caudal de alimentación necesario).

5.3.3.1. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de ácido poliacrílico

En la figura 5.28 y en la tabla 5.34 se muestran los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero obtenidos en experimentos discontinuos con disoluciones de PAA al 0,1 % en peso, fuerza iónica 0,15 M en NaNO₃, con caudal de

alimentación 300 l/h (velocidad tangencial 2,95 m/s), presión transmembranal 4 bares y 50 °C, a diferentes valores de pH (3-5).

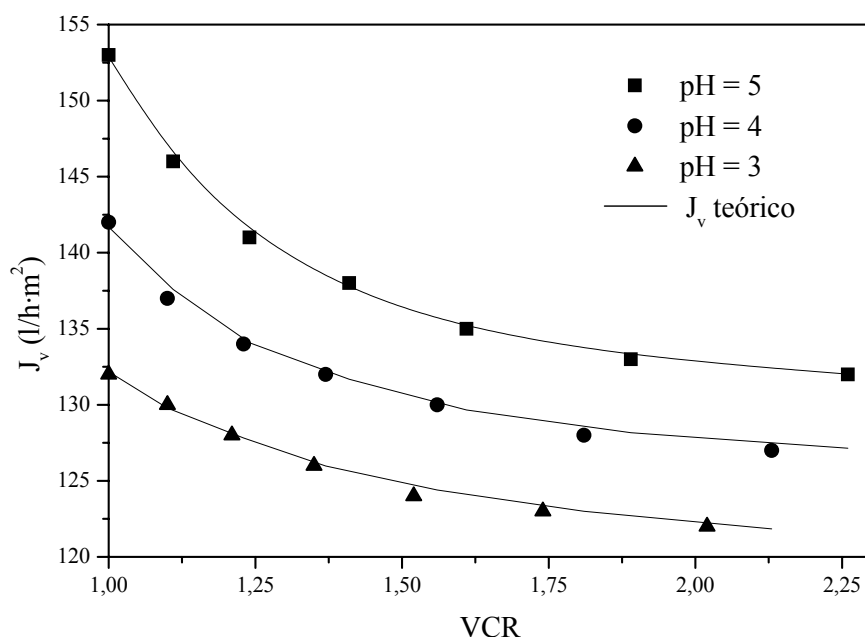


Figura 5.28. Influencia del pH sobre los flujos de permeado en experimentos discontinuos de PAA 0,1 % en peso, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃.

Tabla 5.34. Influencia del pH sobre las concentraciones de solutos en experimentos discontinuos de PAA 0,1 % en peso, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃.

t (h)	pH = 5			pH = 4			pH = 3		
	[PAA] _a (%)	[PAA] _p (%)	R _{PAA} (-)	[PAA] _a (%)	[PAA] _p (%)	R _{PAA} (-)	[PAA] _a (%)	[PAA] _p (%)	R _{PAA} (-)
0	0,100	0,005	0,950	0,100	0,004	0,960	0,100	0,001	0,990
0,33	0,111	0,005	0,955	0,110	0,004	0,964	0,110	0,002	0,982
0,67	0,124	0,006	0,952	0,123	0,006	0,951	0,121	0,003	0,975
1	0,141	0,007	0,950	0,137	0,006	0,956	0,135	0,003	0,978
1,33	0,161	0,007	0,957	0,156	0,006	0,962	0,152	0,003	0,980
1,67	0,189	0,008	0,958	0,181	0,006	0,967	0,174	0,003	0,983
2	0,226	0,009	0,960	0,213	0,007	0,967	0,202	0,004	0,980

En este tipo de experimentos es habitual utilizar representaciones en las que aparece como variable dependiente el flujo de permeado y como variable independiente

un parámetro denominado VCR, que se corresponde con las siglas inglesas para “factor volumétrico de concentración”, y que puede calcularse como:

$$\text{VCR} = V_0 / V \quad [5.50]$$

siendo V_0 el volumen de disolución en el reactor inicialmente y V el volumen que queda en el reactor en cada momento. Por este motivo, en la figura 5.28 se muestra dicha representación y no la evolución temporal de los flujos, propiamente dicha.

Puede observarse que existe un descenso en los flujos de permeado conforme aumenta VCR, es decir, con el tiempo de operación. Este descenso es debido al aumento continuo de la concentración de polímero en el sistema (ver tabla 5.34), por ser esta especie macromolecular retenida por la membrana, y por reducirse paulatinamente el volumen de disolvente, que abandona el sistema en la corriente permeado. El aumento de concentración de polímero provoca un incremento de la viscosidad de la disolución, con la consiguiente disminución del coeficiente de permeabilidad de la membrana.

Existe una manera sencilla de expresar la relación existente entre el flujo de permeado y el factor VCR:

$$J_v = A - B \cdot (\text{VCR})^C \quad [5.51]$$

Los datos de flujo de permeado para los tres experimentos se ajustaron satisfactoriamente a la ecuación [5.51], obteniéndose los valores de A, B y C que se muestran en la tabla 5.35. Las líneas continuas en la figura 5.28 muestran el ajuste proporcionado por dicha ecuación, y puede observarse que éste es bueno en todos los casos.

Tabla 5.35. Valores de los parámetros de la ecuación [5.51] para los experimentos discontinuos de PAA 0,1 % en peso, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃ y pH variable.

pH	A (l/h·m ²)	B (l/h·m ²)	C	$\Sigma(J_{v,\text{exp}} - J_{v,\text{teo}})^2$
5	130,66	-22,21	-3,43	0,10294
4	125,58	-16,11	-3,09	0,17704
3	118,58	-13,60	-2,03	0,07272

En relación a los coeficientes de rechazo de polímero, tabla 5.34, se observa que todos superan el valor de 0,95, lo que asegura la viabilidad técnica del proceso de tratamiento propuesto. En los experimentos donde se dan los flujos de permeado más altos (pH 5), se obtienen los coeficientes de rechazo más bajos, probablemente debido a que cuando los flujos de permeado son muy elevados se favorece el arrastre mecánico de las moléculas de polímero. Por el contrario, para pH 3, se obtienen los valores más elevados de coeficientes de rechazo de polímero. Sin duda, este aumento de los coeficientes de rechazo está relacionado con la aparición del fenómeno de ensuciamiento de la membrana.

Con objeto de estudiar la transferencia de materia en el sistema, se procedió a evaluar el coeficiente de transferencia de materia del PAA en la capa límite estacionaria formada sobre la membrana. Para ello, se ha utilizado la ecuación [5.35], una correlación empírica basada en la analogía existente entre la transmisión de calor y la transferencia de materia. Esta ecuación permite estimar el valor del coeficiente de transferencia de materia en función de las propiedades físicas del sistema, de las variables de operación y de la geometría de la membrana.

En la ecuación [5.35], los parámetros a , b , c y β (régimen turbulento y geometría tubular) tomaron los valores: $a = 0,80$; $b = 0,33$; $c = 0$ y $\beta = 0,023$. El diámetro hidráulico d_h , por tratarse de un módulo de membrana tubular, coincidía con el diámetro interno de la membrana, $6 \cdot 10^{-3}$ m. El coeficiente de difusión se calculó a partir de la ecuación [5.37], teniendo en cuenta que el peso molecular del polímero es 250.000 g/mol, y la viscosidad de la disolución alimento es 0,54 cP, a 50 °C. De este modo, se obtuvo un valor para el coeficiente de difusión del ácido poliacrílico de $7,923 \cdot 10^{-11}$ m²/s, a 50 °C. La densidad de la disolución alimento era de 988 kg/m³, y el caudal de alimentación en estos experimentos era de 300 l/h (equivalente a una velocidad tangencial de 2,95 m/s).

Al sustituir los datos en la ecuación [5.35], se obtuvieron los valores de los números adimensionales y del coeficiente de transferencia de materia que se muestran en la tabla 5.36.

Tabla 5.36. Valor del coeficiente de transferencia de materia en la instalación de laboratorio con módulo de salidas axiales.

Re	Sc	Sh	k (m/s) x 10 ⁶	k (m/s) x 10 ⁶ (Tabla 5.30)
32.355	6.899	1.733	22,76	14

Puede observarse que el coeficiente de transferencia de materia estimado es muy superior al indicado en la bibliografía para módulos tubulares (tabla 5.30). En este caso, el valor del coeficiente de transferencia de materia se ha obtenido a 50 °C, mientras que los valores tabulados lo están a 25 °C.

El valor obtenido por análisis dimensional puede ser utilizado como referencia para compararlo con el obtenido mediante la aplicación de modelos teóricos, tales como el modelo de la capa límite estacionaria (ecuación [5.34]). En este sentido, para cada valor de pH, se ha realizado el ajuste de los datos de flujo de permeado (J_v) y de las concentraciones de polímero en permeado y alimento (C_p y C_a) a la ecuación [5.34].

Los parámetros k y C_m se pueden obtener fácilmente ajustando los datos a una curva de regresión no lineal. En la tabla 5.37 se muestran los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia de materia y para la concentración de polarización, en el experimento de pH =5, utilizando la aplicación *Solver* de la hoja de cálculo *Microsoft Excel*.

Tabla 5.37. Obtención de los parámetros k y C_m en el experimento a pH 5 mediante la aplicación *Solver*.

J_v (l/h·m ²) Experimental	C_a (% peso)	C_p (% peso)	J_v (l/h·m ²) Calculado	$(J_{v\text{ exp}} - J_{v\text{ cal}})^2$
153,1	0,100	0,005	149,3	14,44
146,3	0,111	0,005	146,3	0,0
141,5	0,124	0,006	143,3	3,24
138,7	0,141	0,007	139,8	1,21
135,5	0,161	0,007	136,0	0,25
133,3	0,189	0,008	131,5	3,24
132,1	0,226	0,009	126,5	14,56
Celda objetivo				Σ error: 36,94
C_m (% peso)				20,856
k (m/s) x 10 ⁶				7,694

En la figura 5.29 se han representado los flujos de permeado frente al tiempo de operación, obtenidos tanto experimentalmente como mediante la ecuación [5.34], para este valor de pH.

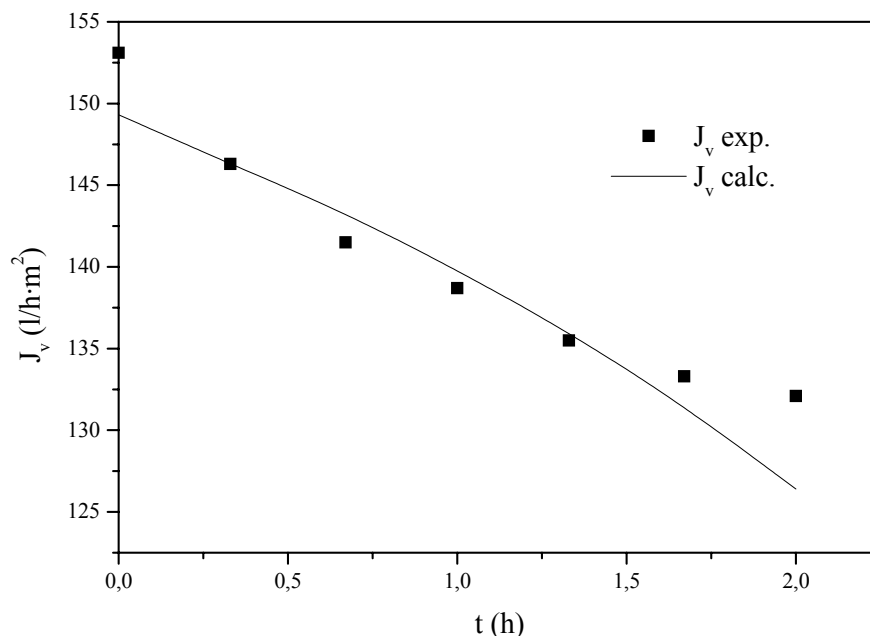


Figura 5.29. Aplicación del modelo de polarización a los flujos de permeado en un experimento discontinuo de PAA 0,1 % en peso, pH 5, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃.

De la misma manera, se han obtenido los valores de k y C_m para los experimentos a pH 4 y 3, mostrándose todos ellos en la tabla 5.38.

Tabla 5.38. Valores de C_m y k para los experimentos de ultrafiltración de PAA 0,1 % en peso, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃ y pH variable.

Experimento	pH	C_m (% peso)	k (m/s) x 10 ⁶
D-01	3	65,432	5,679
D-02	4	22,742	6,317
D-03	5	20,856	7,694

Puede observarse que se obtienen resultados anómalos, ya que las altísimas concentraciones de polarización no tienen significado físico y los coeficientes de transferencia de materia obtenidos son demasiado bajos, si se comparan con los obtenidos mediante análisis dimensional. Además, el modelo de la capa límite estacionaria no reproduce adecuadamente la variación temporal de los flujos de permeado (figura 5.29). Así, puede afirmarse que el fenómeno de polarización no se

está dando de forma importante en el sistema, y que deben existir otros mecanismos de transporte controlantes.

El análisis de la figura 5.28 permite afirmar también que existe una variación del flujo de permeado en función del pH de la disolución utilizada. Así, un aumento del pH mejora el valor del flujo de permeado, en el intervalo de pH estudiado (3-5). Como se explicó en el apartado 5.2.3.4, esta variación estaba relacionada con el efecto del pH sobre el grado de disociación de los grupos carboxilo, la conformación estructural del polímero, las interacciones intermoleculares y las interacciones polímero-membrana (Leyte y Mandel, 1.964; Mathieson y McLaren, 1.965; De Stefano y col., 2.003; Cañizares y col., 2.005).

A la vista de estos resultados, se planteó el ensuciamiento de la membrana como mecanismo controlante del proceso. Se ensayó un modelo empírico, concretamente, el de flujo limitante (ecuación [5.48]), al haberse observado la tendencia asintótica del flujo para tiempos elevados. En la figura 5.30 se muestra dicho ajuste, para los experimentos a pH 4 y 5, comprobándose que el coeficiente de correlación es muy bueno en ambos casos.

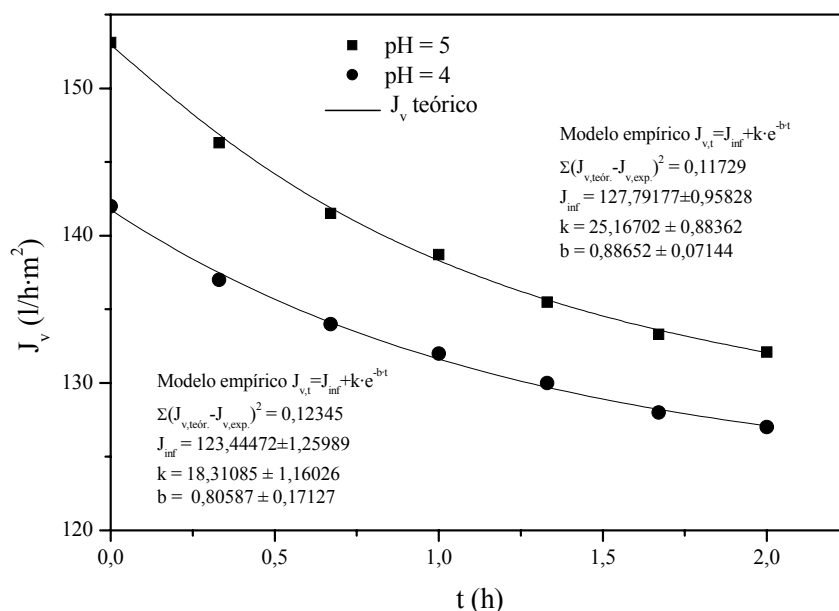


Figura 5.30. Aplicación de un modelo empírico de ensuciamiento a los flujos de permeado en experimentos discontinuos de PAA 0,1 % en peso, pH 5 y 4, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃.

Para realizar un correcto análisis del fenómeno de ensuciamiento deben tenerse en cuenta las contribuciones al mismo debidas a la química de la disolución y a la química de la membrana.

En el experimento de pH 5, el grado de disociación que presentan las moléculas de polímero es cercano al 50 %. La presencia de grupos carboxilato favorece las repulsiones electrostáticas intermoleculares e intramoleculares, lo que perjudica su agregación. En este caso, la química de la disolución no favorece el fenómeno del ensuciamiento. Por otro lado, para este valor de pH también sería posible que se dieran interacciones entre el polímero y la superficie de la membrana, debido al carácter ácido-base del óxido de zirconio que forma la capa activa de la membrana (Cañizares y col., 2.005).

Investigadores como Dumon y Barnier (1.992), Nawrocki y col. (1.993) y Ouyang y col. (2.002), han estudiado la química superficial del óxido de zirconio mediante la adsorción de proteínas, piridina, ácido fórmico, citratos, etc. Sus investigaciones han puesto de manifiesto que la característica más relevante de su química superficial es la presencia de centros ácidos fuertes tipo Lewis, los cuales pueden aceptar pares electrónicos de bases tipo Lewis. El óxido de zirconio también contiene en su superficie grupos hidroxilos terminales y de tipo puente, siendo los primeros mucho más reactivos. Dumon y Barnier han calculado los valores del pK_a de estos grupos hidroxilos terminales. Este valor para el equilibrio $ZrOH_2^+/ZrOH$ es 4,8 y 10,4 para el equilibrio $ZrOH/ZrO^-$. Según estos equilibrios, cuando el pH de la disolución en contacto con la superficie de la membrana esté dentro del intervalo de pH 4,8-10,4, la superficie no estará cargada.

En estas condiciones, podrían darse interacciones de los grupos carboxilato del polímero con los grupos hidroxilos terminales y los centros ácidos de Lewis del óxido de zirconio (figura 5.31). Sin embargo, la elevada turbulencia impuesta en este experimento impide la adsorción del polímero sobre la superficie de la membrana.

Cuando el pH de trabajo es ligeramente básico ($pH = 8$), como ocurría en algunos de los experimentos con PAASS del apartado anterior, el PAA se encuentra completamente disociado. La elevada concentración de los grupos carboxilato

favorecerá el ensuciamiento de la membrana por adsorción de las moléculas del polímero, apreciándose un descenso de los flujos de permeado, respecto a los obtenidos a valores de pH ligeramente ácidos (véase figura 5.24).

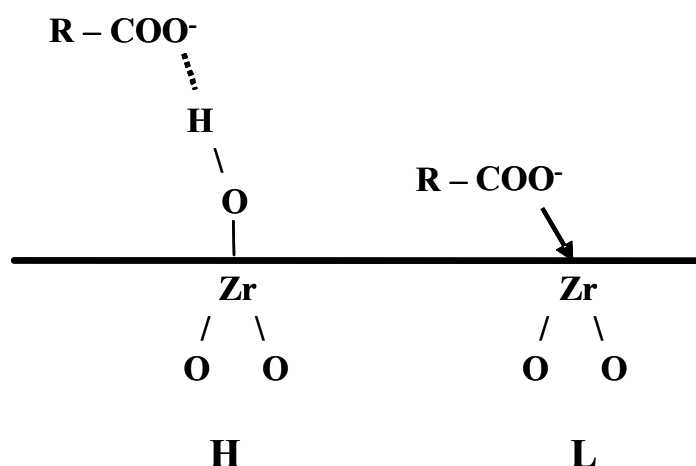


Figura 5.31. Adsorción de un grupo carboxilato del PAA sobre la superficie de óxido de zirconio (H: enlace de hidrógeno, L: centro ácido Lewis).

Afortunadamente, en los experimentos con polímero e iones metálicos no será necesario elevar el pH por encima de 5, ya que para este valor de pH se obtendrán unos coeficientes de rechazo de metal lo suficientemente elevados en todos los casos, como se comprobará en los siguientes apartados. De esta manera, se evitará la presencia de reacciones secundarias entre los iones metálicos y los aniones hidroxilo de la disolución, e incluso la precipitación de hidróxidos metálicos, lo que simplifica el modelo físico-matemático que reproduce los coeficientes de rechazo de metal en cada una de las etapas del proceso.

En el experimento con PAA para pH 3, se observa un descenso de los flujos muy acusado, respecto de los experimentos a pH 4 y 5, lo que sugiere que el fenómeno de ensuciamiento se está dando con mayor intensidad. Por este motivo, se han ensayado los tres modelos mecanicistas propuestos al principio de este apartado, ecuaciones [5.42] a [5.44]. En la figura 5.32 se muestra, a modo de ejemplo, el ajuste para el modelo de formación de torta, y en la tabla 5.39 aparecen los resultados de los parámetros obtenidos para todos los modelos ensayados.

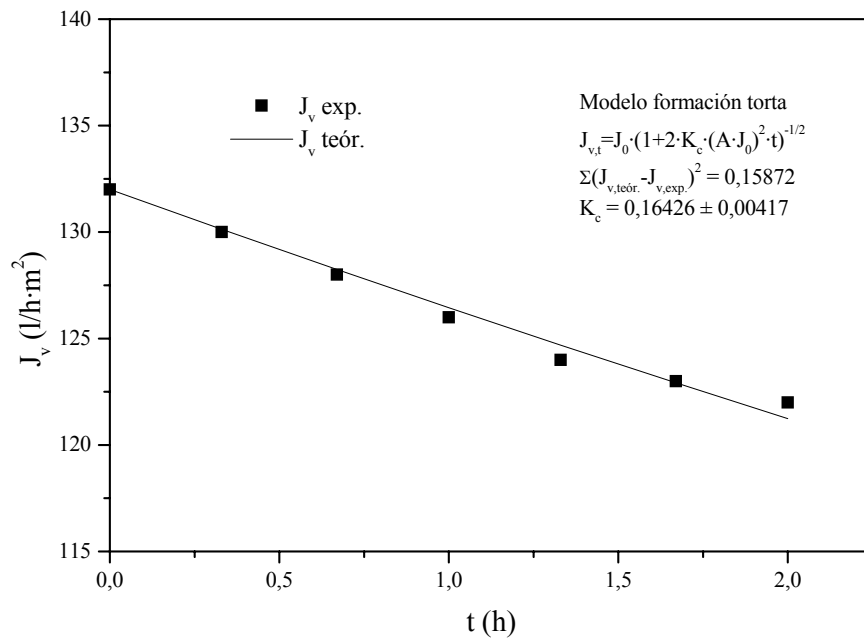


Figura 5.32. Aplicación del modelo de formación de torta a los flujos de permeado en un experimento discontinuo de PAA 0,1 % en peso, pH 3, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃.

Tabla 5.39. Valores de los parámetros de los modelos de ensuciamiento mecanicistas para el experimento de ultrafiltración de PAA 0,1 % en peso, pH 3, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s, 0,15 M NaNO₃.

Modelo	Parámetro	$\Sigma(J_{v,teor.} - J_{v,calc.})^2$
Bloqueo completo de poros	$K_s (l^{-1}) = 0,08227 \pm 0,00236$	0,22331
Bloque parcial de poros	$K_i (l^{-1}) = 0,08373 \pm 0,00231$	0,19962
Formación de torta	$K_c (h/l^2) = 0,16426 \pm 0,00417$	0,15872

Se aprecia que todos los modelos ajustan bien los datos experimentales, aunque el mejor ajuste corresponde al modelo de ensuciamiento por formación de torta. Este tipo de ensuciamiento puede relacionarse con las interacciones que tienen lugar entre las moléculas de polímero cuando los grupos carboxílicos del PAA no se encuentran ionizados (Cañizares y col., 2.005). Así, para valores ácidos de pH, las moléculas de PAA se agregan por puentes de hidrógeno, se depositan en forma de torta sobre la superficie interna de la membrana y reducen sustancialmente los flujos de permeado.

En este caso, también es poco probable que se den interacciones entre la membrana (que para este valor de pH está cargada positivamente) y las moléculas de

polímero (sin carga, por encontrarse el polímero completamente sin disociar), debido a la elevada turbulencia impuesta.

5.3.3.2. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de ácido poliacrílico-metal

A continuación, se muestran los resultados experimentales acerca de la influencia del pH del medio sobre la formación de los complejos entre el ácido poliacrílico y los cuatro metales estudiados (cobre, níquel, cadmio y plomo).

En estos experimentos, el medio utilizado para minimizar la polarización por concentración fue el uso de un módulo con salidas laterales y con una varilla interna. Esta varilla reduce el diámetro hidráulico de la membrana y, en consecuencia, aumenta la velocidad de paso del fluido por el interior de la misma.

i) Sistemas PAA-Cu, PAA-Ni, PAA-Cd y PAA-Pb.

Flujos de permeado

En la figuras 5.33, 5.34, 5.35 y 5.36 aparecen los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal frente al tiempo para disoluciones de PAA 0,1 % en peso, 200 ppm de metal, 0,15 M NaNO_3 , 4 bares, 25 °C, una velocidad de alimentación de 4,17 m/s y diferentes valores de pH.

En todos los casos, los flujos de permeado son del orden de los obtenidos para las disoluciones que contenían PAA únicamente, apreciándose variaciones de los mismos con el tiempo y el pH similares a las descritas anteriormente. En todas las figuras, los datos de flujo han sido ajustados mediante modelos de ensuciamiento empíricos, excepto para valores de pH muy ácidos, en los que los modelos utilizados han sido mecanicistas, al igual que se hizo en los experimentos con PAA. En la tabla 5.40 se muestran los parámetros de estos modelos para cada uno de los sistemas y valores de pH, así como los errores asociados a dichos ajustes.

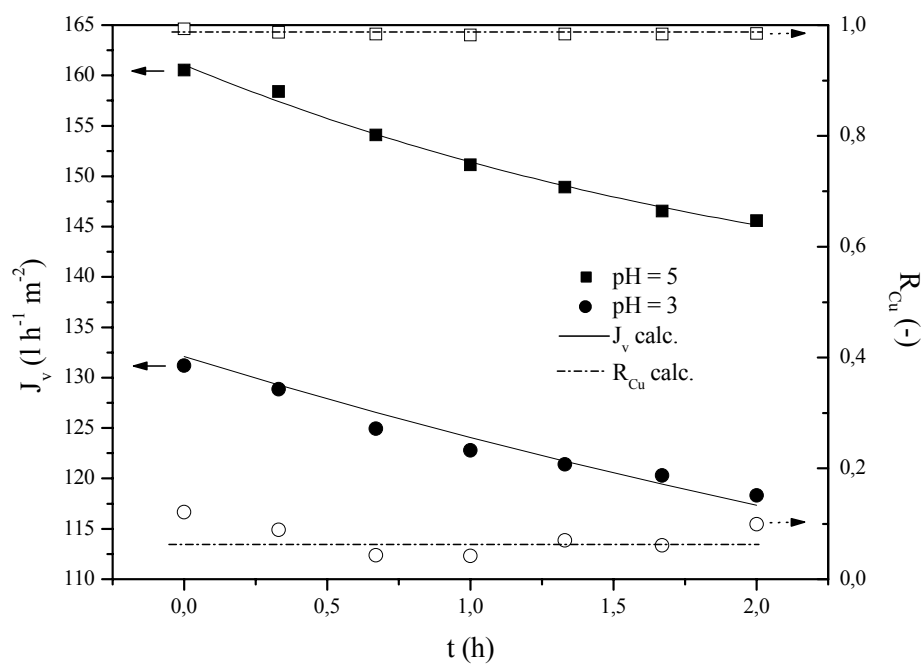


Figura 5.33. Influencia del pH sobre J_v y R_{Cu} en experimentos discontinuos de PAA-cobre. [PAA]=0,1 %, [Cu]=200 ppm, 25 °C, 4,17 m/s, 4 bar, 0,15 M NaNO₃, modulo con alma.

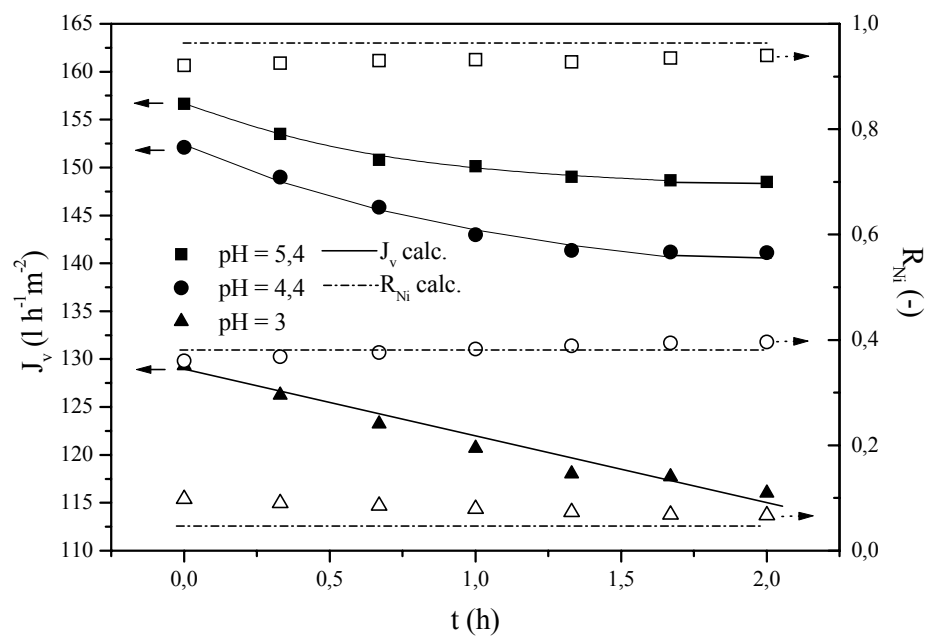


Figura 5.34. Influencia del pH sobre J_v y R_{Ni} en experimentos discontinuos de PAA-níquel. [PAA]=0,1 %, [Ni]=200 ppm, 25 °C, 4,17 m/s, 4 bar, 0,15 M NaNO₃, módulo con alma.

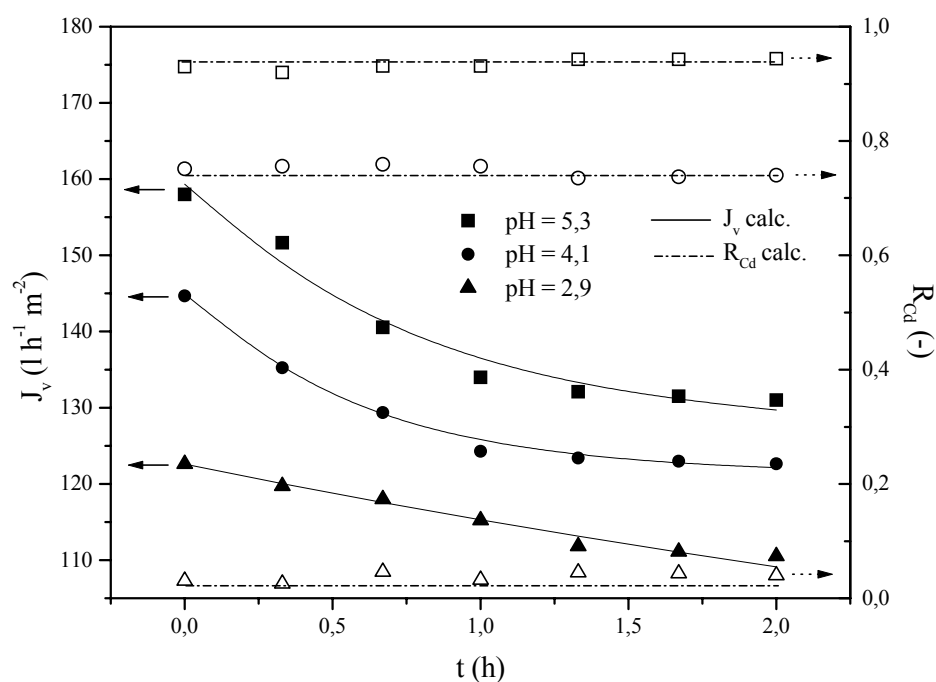


Figura 5.35. Influencia del pH sobre los J_v y R_{Cd} en experimentos discontinuos de PAA-cadmio. [PAA]=0,1 %, [Cd]=200 ppm, 25 °C, 4,17 m/s, 4 bar, 0,15 M NaNO₃, módulo con alma.

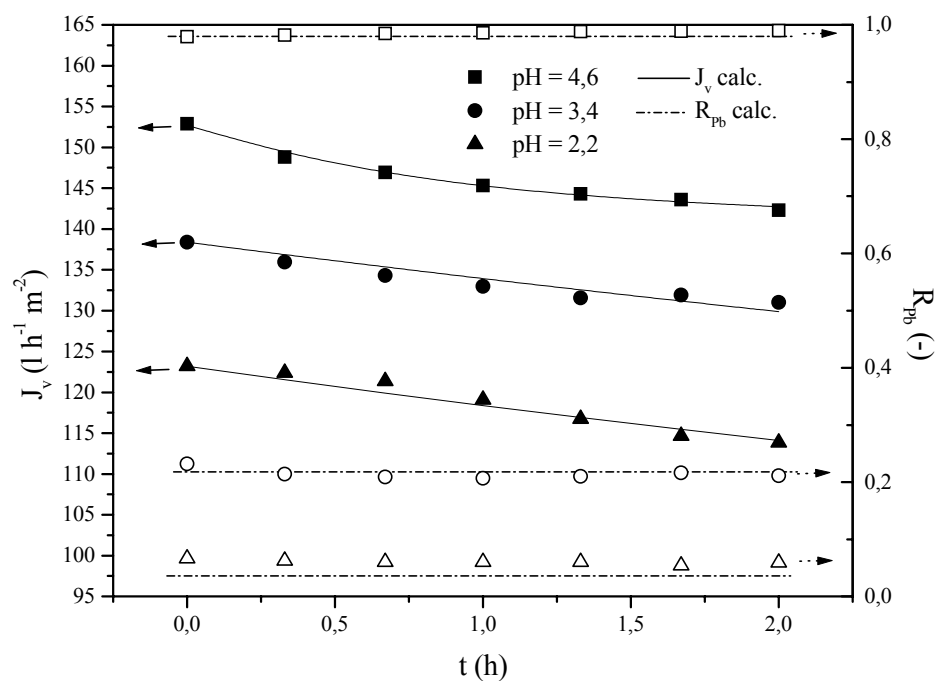


Figura 5.36. Influencia del pH sobre J_v y R_{Pb} en experimentos discontinuos de PAA-plomo. [PAA]=0,1 %, [Pb]=200 ppm, 25 °C, 4,17 m/s, 4 bar, 0,15 M NaNO₃, módulo con alma.

Tabla 5.40. Valores de los parámetros de los modelos de ensuciamiento para los experimentos de ultrafiltración de PAA 0,1 % en peso, 200 ppm de metal, 25 °C, 4,17 m/s, 4 bar, 0,15 M NaNO₃.

Sistema	pH	Tipo de modelo	K_c (h/l ²)	J_∞ (l/h·m ²)	k (l/h·m ²)	b (h ⁻¹)	$\Sigma(J_{v,teór.} - J_{v,calc.})^2$
PAA-Cu	5,0	Empírico	-	133,48	27,58	0,43	0,42498
PAA-Cu	3,0	Form. torta	0,23963	-	-	-	1,13657
PAA-Ni	5,4	Empírico	-	147,89	8,79	1,48	0,07709
PAA-Ni	4,4	Empírico	-	137,11	15,24	0,88	0,38620
PAA-Ni	3,0	Form. torta	0,26007	-	-	-	0,01082
PAA-Cd	5,3	Empírico	-	127,15	32,17	1,26	0,51834
PAA-Cd	4,1	Empírico	-	121,38	23,52	1,72	0,72226
PAA-Cd	2,9	Form. torta	0,27258	-	-	-	1,75201
PAA-Pb	4,6	Empírico	-	141,51	11,17	1,10	0,15157
PAA-Pb	3,4	Form. torta	0,11053	-	-	-	0,94484
PAA-Pb	2,2	Form. torta	0,17067	-	-	-	0,67681

Se ha calculado también el coeficiente de transferencia de materia mediante análisis dimensional (ecuación [5.35]), teniendo en cuenta las nuevas condiciones experimentales y el nuevo módulo de membrana utilizado. En este caso, el diámetro hidráulico de la membrana (d_h) se ha reducido hasta $1 \cdot 10^{-3}$ m, por la presencia de la varilla. Para el cálculo del coeficiente de difusión (ecuación [5.37]) se ha utilizado la viscosidad de la disolución alimento a 25 °C, que tiene un valor de 0,89 cP. De este modo, se obtuvo un valor para el coeficiente de difusión del ácido poliacrílico de $4,430 \cdot 10^{-11}$ m²/s, a 25 °C. Este valor es, lógicamente, inferior al que se obtenía cuando se operaba a 50 °C. La densidad de la disolución alimento fue de 997 kg/m³ y el caudal de alimentación en estos experimentos fue de 130 l/h (equivalente a una velocidad tangencial de 4,17 m/s).

De esta forma, se obtuvieron los valores de los números adimensionales y del coeficiente de transferencia de materia que se indican en la tabla 5.41.

Tabla 5.41. Valor del coeficiente de transferencia de materia en la instalación de laboratorio con módulo de salidas laterales y alma interna.

Re	Sc	Sh	k (m/s) x 10 ⁶
4.667	20.173	522	23,11

Se observa que el coeficiente de transferencia de materia es similar al que se obtenía en el caso de los experimentos con polímero únicamente, a pesar de que se han utilizado diferentes condiciones experimentales y distintos módulos de membrana. En este caso, la combinación de un espacio anular estrecho y elevadas velocidades de alimentación produce que los gradientes de velocidad sean muy grandes, aunque los valores del número de Reynolds no sean muy altos. De este modo, se inhibe el desarrollo del fenómeno de polarización en la superficie interna de la membrana.

Con el fin de descartar la presencia de polarización en este nuevo sistema, se ha tratado de ajustar los datos de todos los experimentos al modelo de la capa límite estacionaria (ecuación [5.34]). De nuevo se han obtenido valores con poco significado físico, tanto para la concentración de polarización como para el coeficiente de transferencia de materia.

b) Sistemas PAA-metal. Coeficientes de rechazo de metal

- *Sistema PAA-cobre*

En relación a los coeficientes de rechazo de cobre, en la figura 5.33 se observa una retención del metal del 99 % para pH 5, mientras que se puede regenerar el 90 % del polímero si se reduce el pH hasta 3 (el natural de una disolución de PAA). Se trata de un intervalo de pH de trabajo muy estrecho respecto de otros polímeros usados en estudios anteriores (Jarvis y Wagener, 1.995; Juang y Chen, 1.996; Pérez, 2.004). Como se apuntaba en el apartado 5.1.2.3, en el citado estudio, que utilizaba disoluciones de polietilenimina para retener también iones Cu(II), debía reducirse el pH natural de la disolución de PEI (alrededor de 10) hasta un valor de 4-5 para la etapa de retención del metal, y posteriormente hasta 1 para la etapa de regeneración del polímero.

La regeneración del PAA podría, por tanto, ser total si se redujese el pH hasta 2. Sin embargo, se debe tener en cuenta el descenso que experimentan los flujos al reducirse el pH debido al fenómeno de ensuciamiento anteriormente descrito. Además, este ensuciamiento supone una mayor resistencia al transporte de iones libres a través de la membrana, y puede causar, incluso, un aumento de los coeficientes de rechazo del metal libre respecto del valor esperado (Cañizares y col., 2.005).

- *Sistema PAA-níquel*

Se aprecia una menor estabilidad de los complejos PAA-níquel que en el caso del cobre, puesto que a pH 5,4 sólo forma complejo un 93 % del níquel presente en la disolución alimento (figura 5.34) (Korus y col., 1.999; Tomida y col., 2.001). Esta menor afinidad del PAA por el níquel también se observa en el valor del coeficiente de retención a pH 3, que es algo menor que en el caso del cobre. Las estabilidades relativas de los complejos PAA-Cu y PAA-Ni se pusieron de manifiesto en el estudio potenciométrico discutido en el apartado 5.1.2.3 y en varios ejemplos bibliográficos allí mencionados.

- *Sistema PAA-cadmio*

El coeficiente de rechazo de cadmio obtenido para pH 5,3 (0,94) evidencia la elevada estabilidad de los complejos formados entre el PAA y el cadmio a este pH. Según los resultados experimentales (figura 5.35), las medidas potenciométricas y los datos bibliográficos, su estabilidad es intermedia a la que presenta el PAA con el níquel y con el cobre.

- *Sistema PAA-plomo*

Los resultados de coeficientes de rechazo de plomo obtenidos (figura 5.36) respaldan los resultados alcanzados por vía potenciométrica. El plomo es, de entre los estudiados, el ion metálico por el cual tiene mayor afinidad el ácido poliacrílico. No es necesario alcanzar un valor de pH muy alto (4,6) para obtener porcentajes de retención del metal del 99 %. Esta diferencia de estabilidades permite la separación teórica de este metal si se encuentra en una mezcla binaria con cualquiera de los otros tres metales de estudio.

c) Modelización de los coeficientes de rechazo de metal

Los coeficientes de retención del metal en un experimento en modo discontinuo pueden ser reproducidos mediante un modelo que tenga en cuenta las ecuaciones de conservación de materia de las diferentes especies en el sistema, así como los

equilibrios químicos que se dan en la disolución (disociación del PAA y formación de complejos) (Cañizares y col., 2.005).

Estos equilibrios pueden representarse con las siguientes reacciones, en las que se han omitido las cargas:



donde [HL] es la forma no disociada del polímero, [H] es la concentración de protones, [L] es la forma ionizada del polímero, [M] es la concentración de metal libre, [ML] y [ML_n] son las concentraciones de los complejos, K_a es la constante de disociación del polímero y K₁, ..., K_n son las constantes de formación de los complejos ML_n. L es cada una de las unidades de repetición del polímero que forman parte del complejo.

Los coeficientes de retención de metal y polímero pueden definirse como:

$$R_M = 1 - \frac{[M]_P}{[M]_R} \quad [5.55]$$

$$R_L = 1 - \frac{[L]_P}{[L]_R} \quad [5.56]$$

donde [M]_P, [M]_R, [L]_P y [L]_R son las concentraciones de metal y polímero en las corrientes permeado y rechazo.

Las concentraciones totales de metal en las corrientes rechazo y permeado pueden definirse como:

$$[M]_R = [M] + \sum_n [ML_n] \quad [5.57]$$

$$[M]_P = [M](1 - R_{FM}) + (1 - R_L) \sum_n [ML_n] \quad [5.58]$$

siendo R_{FM} el coeficiente de retención del metal libre. En ausencia de polímero, este R_{FM} debe ser el que presenta el ion metálico como microsoluta, con la membrana como única resistencia. Este R_{FM} debe ser próximo a 0, puesto que todos los iones metálicos atravesarán la membrana. Sin embargo, en presencia del polímero y para valores de pH muy ácidos, este R_{FM} puede ser distinto de 0, ya que existe una resistencia adicional debida a la capa de polarización y a la de ensuciamiento que forma el polímero sobre la membrana. En la modelización se han utilizado valores de R_{FM} obtenidos en presencia de polímero durante un experimento de regeneración. En la ecuación [5.58] se considera que $R_L=R_{ML}$, es decir, que los coeficientes de retención de polímero y complejo son iguales. Además, R_L tiene un valor de 1, ya que se han utilizado disoluciones de polímero diafiltradas.

Teniendo en cuenta [5.57] y [5.58], el coeficiente de retención de metal puede describirse:

$$R_M = 1 - \frac{[M]_P}{[M]_R} = 1 - \frac{(1 - R_{FM})[M] + (1 - R_L) \sum_n [ML_n]}{[M] + \sum_n [ML_n]} \quad [5.59]$$

$$R_M = \frac{R_{FM}[M] + R_L \sum_n [ML_n]}{[M] + \sum_n [ML_n]} \quad [5.60]$$

Si en la ecuación anterior se introduce la constante de formación de complejos:

$$R_M = \frac{R_{FM} + R_L \sum_n K_n [L]^n}{1 + \sum_n K_n [L]^n} \quad [5.61]$$

La concentración analítica de polímero añadida inicialmente al reactor es:

$$[L]_T = [L] + [LH] + \sum_n n[ML_n] \quad [5.62]$$

Si se combinan las ecuaciones [5.52], [5.54] y [5.62], se obtiene:

$$[L]_T = [L] + \frac{[L] \cdot [H]}{K_a} + \sum_n nK_n [M] \cdot [L]^n \quad [5.63]$$

A partir de las ecuaciones [5.54] y [5.57] puede calcularse la concentración de metal libre:

$$[M] = \frac{[M]_R}{1 + \sum_n K_n [L]^n} \quad [5.64]$$

Introduciendo [5.64] en [5.63]:

$$[L]_T = [L] + \frac{[L] \cdot [H]}{K_a} + \frac{[M]_R \sum_n nK_n [L]^n}{1 + \sum_n K_n [L]^n} \quad [5.65]$$

En esta expresión, el único término desconocido es $[L]$, que puede calcularse aplicando un método numérico. Se observa también que en esta ecuación aparece $[H]$, es decir, que el pH afecta a los equilibrios de formación de complejos. Una vez que se conoce $[L]$, puede sustituirse su valor en la ecuación [5.61], con el objeto de conocer R_M .

La concentración de metal en el reactor $[M]_R$ puede calcularse considerando las siguientes condiciones:

$$\text{- para } t = 0 \quad [M]_R = [M]_T \quad [5.66]$$

$$\text{- para } t = t \quad [M]_R \cdot V = [M]_T \cdot V_0 - \int_0^t A \cdot J_v \cdot [M]_p \cdot dt \quad [5.67]$$

donde V es el volumen del reactor en un determinado momento t , A es el área de la membrana y J_v es el flujo de permeado este mismo momento.

Los datos de los coeficientes de retención de metal suministrados por la ecuación [5.61] aparecen como líneas punteadas en las figuras correspondientes a los experimentos en modo discontinuo de disoluciones que contienen metal. El modelo ha

sido aplicado para los tres polímeros estudiados (PAA, PAASS y Colloid 208) y para los cuatro iones metálicos (cobre, níquel, cadmio y plomo). En general, el modelo obtiene valores similares a los experimentales. En todos los casos se aprecia que el modelo proporciona valores inferiores a los reales en el caso de los valores de pH más ácidos, debido a que no tiene en cuenta la resistencia a la transferencia de materia que provoca la deposición de moléculas de polímero sobre la membrana (ensuciamiento).

5.3.3.3. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de ácido poliacrílico-cadmio-plomo

Por último, se realizaron experimentos con una disolución de PAA 0,1 % en peso, una fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 , y concentraciones de cadmio y plomo de 12,5 ppm, simultáneamente. La instalación utilizada fue de nuevo la correspondiente al módulo de salidas axiales (sin alma), y por este motivo, para mantener una elevada turbulencia y minimizar la polarización por concentración, se trabajó a 50 °C y a un caudal de alimentación de 300 l/h (2,95 m/s). El pH de cada uno de los experimentos se varió entre 2 y 5. Estas condiciones experimentales son semejantes a las que se utilizarán en los experimentos en modo semi-continuo (apartado 5.4).

En la figura 5.37 se muestran los flujos de permeado obtenidos, cuyas variaciones respecto del tiempo y del pH son coherentes con el resto de experimentos realizados. Los flujos de permeado son superiores a los obtenidos anteriormente con el mismo módulo porque la presión transmembranal de trabajo se ha elevado hasta 5 bares. Los datos experimentales han sido ajustados a diferentes modelos de ensuciamiento, al igual que se hizo en los experimentos anteriores con PAA. Así, los experimentos a pH 4 y 5 han sido reproducidos por un modelo empírico, y los experimentos de pH 2 y 3, por un modelo mecanicista de bloqueo de poros por formación de torta.

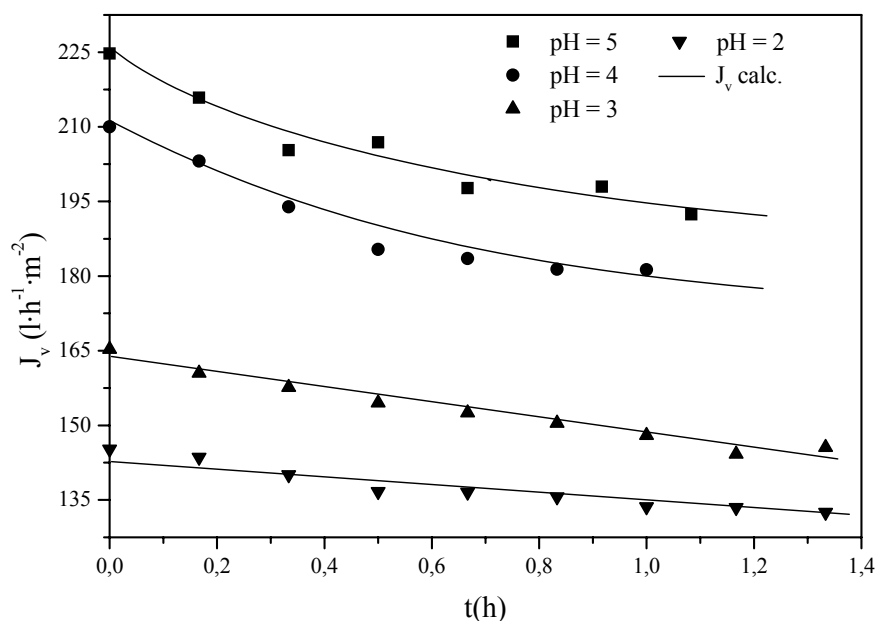


Figura 5.37. Influencia del pH sobre los flujos de permeado en experimentos discontinuos de PAA-plomo-cadmio. [PAA]=0,1 %, [Cd]=[Pb]=12,5 ppm, 50 °C, 2,95 m/s, 5 bar, 0,15 M NaNO₃. Modelos: $J_{v,t}(\text{l/h}\cdot\text{m}^2)=189,07 + 35,49\cdot e^{-1,82\cdot t(\text{h})}$ (pH = 5); $J_{v,t}(\text{l/h}\cdot\text{m}^2)=175,50 + 35,71\cdot e^{-2,11\cdot t(\text{h})}$ (pH = 4); $J_{v,t}(\text{l/h}\cdot\text{m}^2)=165,3\cdot [1+0,25068\cdot t(\text{h})]^{-1/2}$ (pH = 3); $J_{v,t}(\text{l/h}\cdot\text{m}^2)=145,2\cdot [1+0,17335\cdot t(\text{h})]^{-1/2}$ (pH = 2).

En la tabla 5.42 aparecen los coeficientes de rechazo de ambos metales (cadmio y plomo) obtenidos en los experimentos anteriores.

Tabla 5.42. Influencia del pH sobre las concentraciones de solutos en experimentos discontinuos de PAA-plomo-cadmio. [PAA]=0,1 %, [Cd]=[Pb]=12,5 ppm, 50 °C, 2,95 m/s, 5 bar, 0,15 M NaNO₃.

t (h)	pH = 2		pH = 3		pH = 4		pH = 5	
	R _{Pb}	R _{Cd}	R _{Pb}	R _{Cd}	R _{Pb}	R _{Cd}	R _{Pb}	R _{Cd}
0,17	0,082	0,085	0,393	0,312	-	-	-	-
0,33	0,03	0,099	0,39	0,345	-	-	0,999	0,988
0,50	0,02	0,035	0,395	0,342	0,971	0,762	0,999	0,994
0,67	0,004	0	0,462	0,296	0,95	0,697	0,999	0,993
0,83	0,001	0	0,396	0,367	0,959	0,777	-	-
0,92	-	-	-	-	-	-	1	0,995
1,00	0,022	0	0,414	0,352	0,941	0,787	-	-
1,08	-	-	-	-	0,98	0,785	-	-
1,17	0	0	0,453	0,379	-	-	-	-
1,25	0	0	0,466	0,363	-	-	1	0,993
1,33	0	0	0,472	0,497	-	-	-	-

Se observa cómo a pH 5 se forma tanto el complejo del PAA con el cadmio como con el plomo. En estas condiciones habría una retención de ambos metales en el

tanque de alimentación. Sin embargo, cuando el pH desciende hasta 4, sólo el plomo (que tiene una mayor estabilidad con el PAA) conserva elevados coeficientes de rechazo, mientras que casi un 30 % del cadmio se va escapando por la corriente permeado. El pH óptimo de separación de ambos metales será algo inferior a 4, pero sin llegar a 3, porque para este valor se observa que la formación de complejos con ambos metales está igualmente impedida, quedando solamente entre el 30-40 % de ambos metales en forma de complejo. Finalmente, a pH 2 ni el cadmio ni el plomo están formando complejos, y atraviesan en su totalidad la membrana.

Si se tienen en cuenta los resultados obtenidos para los cuatro sistemas PAA-Me, se puede establecer un orden de afinidad del PAA por cada metal (**Pb > Cu > Cd > Ni**), que es coincidente con los datos de constantes de formación de complejos obtenidos experimentalmente y de bibliografía.

5.3.3.4. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de poliacrilato sódico-cobre

En la siguiente serie de experimentos se estudió la capacidad de la sal sódica del ácido poliacrílico (con M_w 30.000 g/mol) para formar complejos con el ion cobre (II). Para ello, se realizaron experimentos en el modo de operación discontinuo a presión transmembranal 4 bares, con una concentración de PAASS 0,4 % en peso, 160 ppm de cobre, 50 °C y una fuerza iónica 0,2 M en NaNO_3 . Se volvió a utilizar el módulo con salidas laterales y alma interna, por lo que se pudo reducir el caudal de alimentación hasta 130 l/h (velocidad tangencial 4,17 m/s). El experimento fue repetido a valores de pH 2, 4 y 6.

En la figura 5.38 se representan los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo para estos experimentos. Del mismo modo que en los experimentos con ácido poliacrílico, los flujos han sido ajustado a diferentes modelos de ensuciamiento, en concreto, un modelo empírico para pH 4 y 6, y un modelo de bloqueo de poros por formación de torta para pH 2.

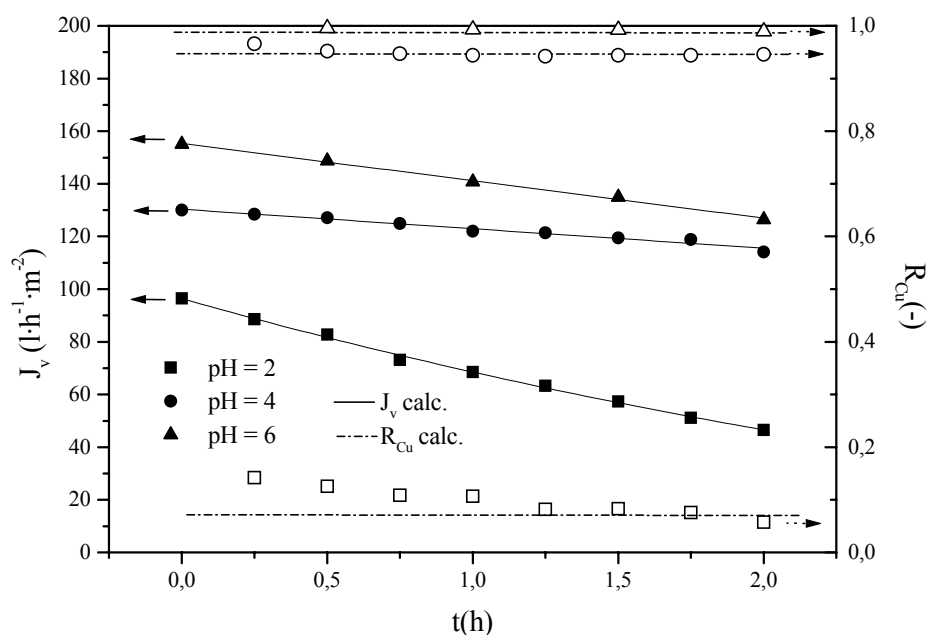


Figura 5.38. Influencia del pH sobre los flujos de permeado y R de metal en experimentos discontinuos de PAASS-cobre. [PAASS]=0,4 %, [Cu]=160 ppm, 50 °C, 4,17 m/s, 4 bar, 0,2 M NaNO₃

La caída de los flujos con el tiempo es debida al aumento progresivo de la concentración de polímero en la corriente alimento. Es poco probable que los efectos de la polarización sean importantes a la elevada velocidad tangencial a la que se trabaja. El descenso de los flujos para valores de pH más ácidos es debido, al igual que en el caso del ácido poliacrílico, a la ausencia de fuerzas de repulsión intermoleculares e intramoleculares en las moléculas de poliacrilato protonadas, lo que favorece la conformación de las moléculas como ovillos macromoleculares y su agregación en forma de capa sobre la superficie de la membrana (De Stefano y col., 2.003; Cañizares y col., 2.005).

En la figura 5.38 se muestran también los valores de los coeficientes de rechazo de cobre suministrados por el modelo propuesto en el apartado anterior. Se observa una buena correlación de los datos experimentales con el modelo utilizado. A tenor de los resultados de coeficientes de rechazo de cobre en función del pH de la disolución, puede establecerse un pH de 6 como valor óptimo para la etapa de retención de metal ($R = 0,99$) y un pH de 2 como valor para la etapa de regeneración de polímero ($R < 0,1$). Puede observarse que para pH = 4 se obtiene una retención de metal muy aceptable ($R = 0,95$), lo que da una idea de la elevada estabilidad de los complejos PAASS-cobre, que ya fue estudiada en el apartado 5.1.2.3 mediante la medida de la constante de formación de complejos entre el PAASS y el cobre.

5.3.3.5. Experimentos de ultrafiltración con disoluciones de Colloid 208-cobre

Por último, se analizó el comportamiento del polímero industrial *Colloid 208* de M_w 50.000 g/mol en experimentos de modo discontinuo, con el objetivo de compararlo con el PAASS de grado analítico, cuyo coste es muy superior. Las condiciones experimentales impuestas fueron similares a las aplicadas en los experimentos con PAASS de grado analítico.

En la figura 5.39 se muestran los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal, experimentales y teóricos, para los experimentos con *Colloid 208* al 0,4 % en peso y 160 ppm de cobre. Se observan muchas similitudes con la figura 5.38, tanto en lo referente a los flujos de permeado como a los coeficientes de rechazo de metal. Se puede afirmar que el comportamiento del PAASS de grado analítico y el *Colloid 208* es semejante, tanto desde el punto de vista hidrodinámico como reactivo, justificándose la sustitución del primero por el segundo con el objeto de mejorar la economía del proceso. El polímero de grado industrial volverá a ser utilizado en los experimentos de escala piloto (apartado 5.5), que es la situación donde adquiere más importancia, debido a la utilización de grandes cantidades de polímero.

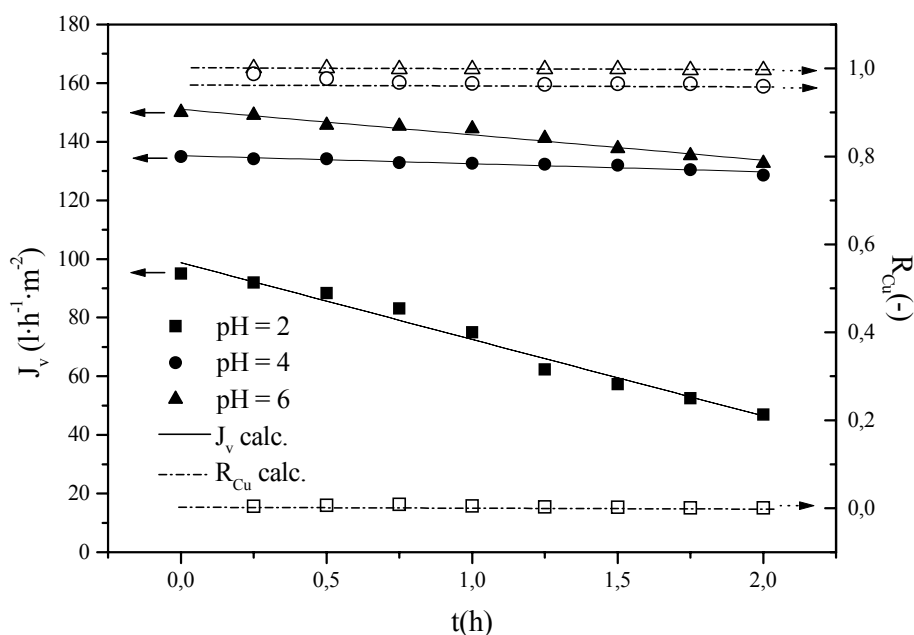


Figura 5.39. Influencia del pH sobre los flujos de permeado y R de metal en experimentos discontinuos de *Colloid 208*-cobre. [*Colloid 208*]=0,4 %, [Cu]=160 ppm, 50 °C, 4,17 m/s, 4 bar, 0,2 M NaNO₃.

5.3.4. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas en los procesos de ultrafiltración de los sistemas de PAA y polímero-metal en el modo discontinuo son:

1. En las condiciones de operación utilizadas en este apartado no se da polarización por concentración. Así, el modelo de la capa límite estacionaria no es apropiado para reproducir adecuadamente los datos experimentales de flujo de permeado obtenidos en los experimentos PSU discontinuos. El único fenómeno limitante de los flujos de permeado es, fundamentalmente, el ensuciamiento, sobre todo para los valores de pH más ácidos, y es provocado por las interacciones entre las moléculas de polímero y la deposición de las mismas sobre la superficie de la membrana.

2. La sustitución del módulo de salidas axiales por otro de salidas laterales y varilla interna supone un importante ahorro de energía en el bombeo, manteniéndose las condiciones de transferencia de materia a través de la membrana.

3. Se ha probado la viabilidad técnica del proceso PSU para la recuperación de iones metálicos mediante diferentes polímeros, habiéndose establecido como valores óptimos de pH para las etapas de retención de metal y de regeneración de polímero en cada uno los sistemas polímero-metal los mostrados en la tabla 5.43.

Tabla 5.43. Valores de pH y de R_{metal} para cada sistema polímero-metal.

Sistema	pH	R_{metal} (-)	pH	R_{metal} (-)
PAA-Cu (II)	5,0	0,99	3,0	0,06
PAA-Ni (II)	5,4	0,93	3,0	0,07
PAA-Cd (II)	5,3	0,94	2,9	0,02
PAA-Pb (II)	4,6	0,99	2,2	0,02
PAASS-Cu (II)	6,0	0,99	2,0	0,01
Colloid-Cu (II)	6,0	0,99	2,0	0,01

4. Se ha propuesto un modelo físico-matemático que permite reproducir satisfactoriamente los coeficientes de rechazo de metal obtenidos en los experimentos PSU en modo discontinuo, para todos los polímeros y metales estudiados. Para aplicar este modelo es necesario conocer previamente los valores de las constantes de disociación de dichos polímeros y las constantes de formación de los complejos polímero-metal, que fueron calculadas mediante análisis potenciométricos.

5.3.5. **Bibliografía**

- Bhattacharjee, S.; Sharma, A.; Bhattacharya, P. K., *A unified model for flux prediction during batch cell ultrafiltration*. J. Membrane Sci. 111 (1.996) 243-258.
- Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 253(1-2) (2.005) 149-163.
- Cheryan, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Inc. (1.998).
- Choe, T. B.; Masse, P.; Verdier, A.; Clifton, M. J., *Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solutions: polyacrylic acid and bovine serum albumin*, J. Membrane Sci. 26 (1.986) 17-30.
- De Stefano, C.; Gianguzza, A.; Piazzese, D.; Sammartano, S., *Quantitative parameters for the sequestering capacity of polyacrylates towards alkaline earth metal ions*, Talanta 61 (2.003) 181-194.
- Dumon, S.; Barnier, H., *Ultrafiltration of protein solutions on ZrO₂ membranes. The influence of surface chemistry and solution chemistry on adsorption*, J. Membrane Sci. 74 (1.992) 289.
- Fane, G.; Beatson, P.; Li, H., *Membrane fouling and its control in environmental applications*, Water Sci. Technol. 41(10-11) (2.000) 303-308.
- Geckeler, K. E.; Lange, G.; Eberhardt, H.; Bayer, E., *Preparation and application of water-soluble polymer-metal complexes*, Pure Appl. Chem. 52 (1.980) 1.883-1.905.

- Geckeler, K. E.; Bayer, E.; Spivakov, B. Ya.; Shkinev, V. M.; Vorob'eva, G. A., *Liquid-phase polymer-based retention, a new method for separation and preconcentration of elements*, Anal. Chim. Acta 189 (1.986) 285-292.
- Geckeler, K. E.; Volchek, K., *Removal of hazardous substances from water using UF in conjunction with soluble polymers*, Environ. Sci. Tech. 30(3) (1.996) 725-734.
- Gekas, V.; Hallstroem, B., *Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow. I. Critical literature and adaptation of existing Sherwood correlations to membrane operations*, J. Membrane Sci. 30 (2) (1.987) 153-170.
- Goldsmith, R. L., *Macromolecular ultrafiltration with microporous membranes*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 10 (1) (1.971) 113-120.
- Hermia, J., *Constant pressure blocking filtration laws: application to power law non-Newtonian fluids*, Trans. I. Chem. E. 60 (1.982) 183-200.
- Jarvis, N. V.; Wagener, J. M., *Mechanistic studies of metal ion binding to water-soluble polymers using potentiometry*, Talanta, 42(2) (1.995) 219-226.
- Juang, R. S.; Chen, M. N., *Measurement of binding constants of PEI with metal ions and metal chelates in aqueous media by UF*, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1.996) 1.935-1.943.
- Korus, I.; Bodzek, M.; Loska, K., *Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation-ultrafiltration process*, Sep. Purif. Technol. 17 (1.999) 111-116.
- Leyte, J. C.; Mandel, M., *Potentiometric behaviour of PAA*, J. Polym. Sci. A 2 (1.964) 1.879-1.891.
- Mathieson, A. R.; McLaren, J. V., *Potentiometric study of the conformational transition in PAA*, J. Polym. Sci. A 3 (1.965) 2.555-2.565.
- Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Cap. 1-4, Kluwer Academic Publishers (1.998).
- Nawrocki, J.; Rigney, M. P.; McCormick, A.; Carr, P. W., *Chemistry of zirconia and its use in chromatography*, J. Chromatography A 657 (1.993) 229-282.
- Ouyang, F.; Nakayama, A.; Tabada, K.; Suzuki, E., *Infrared study of a novel acid-base site on ZrO₂ by adsorbed probe molecules*, J. Phys. Chem. B 104 (2.000) 2012.

- Pérez, Á., *Tecnología PSU para la recuperación de metales pesados*, Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha (2.004).
- Scott, K.; Hughes, R., *Industrial Membrane Separation Technology*, Cap. 1-4, Blackie Academic & Professional (1.996).
- Shkinev, V. M.; Gomolitskii, V. N.; Spivakov, B. Ya.; Geckeler, K. E.; Bayer, E., *Determination of trace heavy metals in waters by atomic-absorption spectrometry after preconcentration by liquid-phase polymer-based retention*, Talanta 36(8) (1.989) 861-863.
- Spivakov, B. T.; Geckeler, K. E.; Bayer, E., *Liquid-phase polymer-based retention – the separation of metals by ultrafiltration on polychetologens*, Nature 315 (1.985) 313-315.
- Strathmann, H., *Selective removal of heavy metals ions from aqueous solutions by diafiltration of macromolecular complexes*, Sep. Sci. Technol. 15 (1.980) 1.135-1.152.
- Tomida, T.; Hamaguchi, K.; Tunashima, S.; Katoh, M.; Masuda, S., *Binding properties of a water soluble polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly(acrylic acid)*, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2.001) 3.557-3.562.
- Van Oers, C. W.; Vorstman, M. A. G.; Muijselaar, W. G. H. M.; Kerkhof, P. J. A. M., *Unsteady-state flux behaviour in relation to the presence of a gel layer*, J. Membrane Sci. 73 (1.992) 231-246.
- Wijmans, J. G.; Nakao, S.; Van der Berg, J. W. A.; Troelstra, F. R.; Smolders, C. A., *Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layer in ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 22 (1.985) 117-135.
- Yeh, H. M.; Wu, H. P.; Dong, J. F., *Effects of design parameters on the declination of permeate flux for membrane ultrafiltration along hollow-fiber modules*, J. Membrane Sci. 213 (2.003) 33-44.
- Young, M. E.; Carroad, P. A.; Bell, R. L., *Estimation of diffusion coefficients of proteins*, Biotechnol. Bioengineer. 22 (1.980) 947-955.
- Zeman, L. J.; Zydney, A. L., *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Cap. 5, 7 y 8, Marcel Dekker, Inc. (1.996).

5.4. Proceso de ultrafiltración a escala de laboratorio en modo semi-continuo

5.4. PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN A ESCALA DE LABORATORIO EN MODO SEMI-CONTINUO

5.4.1. Generalidades

Cuando la corriente efluente a tratar supera los 5 m³/d, es aconsejable que los procesos de membrana sean diseñados en el modo de operación continuo (Cheryan, 1.998). Este modo de operación permite, lógicamente, tratar mayores caudales y disminuir considerablemente los tiempos muertos.

El proceso propuesto consta de dos etapas sucesivas: 1) retención del ion metálico objetivo y 2) regeneración del polímero. Puesto que la etapa de regeneración no puede realizarse en forma continua, el modo de operación es, realmente, semi-continuo. En la figura 5.40 se muestra un esquema genérico del proceso propuesto.

La etapa de retención del ion metálico objetivo (**método de enriquecimiento**) consiste en la reposición del volumen de efluente tratado, extraído a través de la corriente permeado, mediante la adición continua de corriente alimento contaminada al tanque de alimentación. De esta forma, el volumen total del sistema permanece constante con el tiempo de operación, así como la concentración de agente polimérico, lo cual minimiza los efectos perjudiciales del ensuciamiento y de la polarización por concentración. Como resultado de esta etapa, se obtiene una corriente permeado que cumple las condiciones límite de vertido en el metal considerado, y una disolución concentrada en el complejo macromolecular.

A continuación, tiene lugar una etapa de regeneración termoquímica del polímero (**método de lavado**). Esta etapa consiste en una *diafiltración continua*, en la que a la disolución concentrada obtenida en la etapa anterior, se le añade un caudal de disolvente (al pH de ruptura del complejo) equivalente al caudal de permeado obtenido. Con ello, una vez disociados los complejos polímero-metal formados, se pueden recuperar los iones metálicos a través de la corriente permeado y reutilizar el ligando polimérico en posteriores procesos de retención del metal.

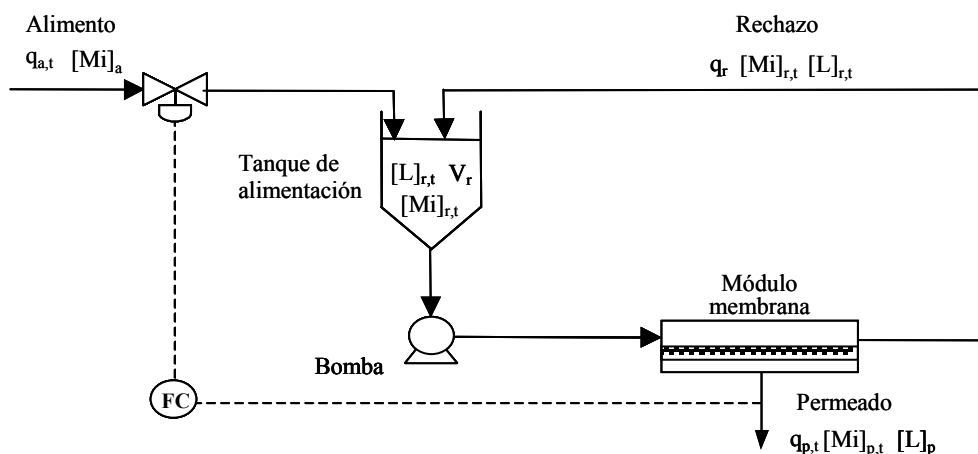


Figura 5.40. Esquema típico de un proceso PSU en modo semi-continuo.

El proceso se puede considerar como un intercambio iónico líquido, pudiéndose obtener, en la etapa de retención del metal, representaciones gráficas equivalentes a las curvas de rotura. Al principio de dicha etapa, la concentración de ion metálico en el permeado es baja pero, conforme se va agotando la capacidad del polímero, dicha concentración va a aumentado. Se trata de un proceso semi-continuo, puesto que, aunque se introduce continuamente disolución alimento, llegado un momento en que el sistema se satura en metal, hay que detener la operación y comenzar la etapa de regeneración del polímero.

Una aplicación adicional de este proceso PSU es la recuperación simultánea, y posterior separación, de dos iones metálicos objetivo presentes en un efluente acuoso industrial. En este caso, se deben considerar tres etapas:

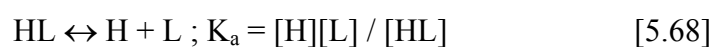
- Retención de ambos iones metálicos objetivo por parte del polímero, respetando concentraciones de vertido para ambos.
- Recuperación del ion objetivo 1, que es aquel que tiene una menor afinidad por el polímero, y separación de la mezcla binaria, mediante una primera etapa de diafiltración.
- Regeneración del polímero y recuperación del ion objetivo que muestre una mayor afinidad por el polímero (ion objetivo 2).

Un proceso PSU en modo semi-continuo posee dos o tres líneas independientes, en las que se dan alternativamente cada una de las etapas anteriores. Todas estas etapas pueden ser reproducidas mediante un modelo matemático derivado de las ecuaciones de conservación de materia y de los equilibrios de formación de complejos (Cañizares y col., 2004), modelo formulado a partir de otros recogidos en bibliografía (Golovanov y col., 1993; Volchek y col., 1993). El modelo puede predecir la evolución de las concentraciones de metal (o metales) en el permeado y en el rechazo, si se conocen previamente las constantes de disociación de los polímeros y las constantes de formación de los complejos, que ya han sido calculadas en el apartado 5.1. Las aportaciones del modelo utilizado en esta investigación son, básicamente, las siguientes: puede aplicarse a sistemas en modo semi-continuo y con dos o más metales. Los modelos hasta ahora recogidos en la bibliografía se aplican a sistemas que operan en modo discontinuo y a disoluciones con un solo metal.

5.4.1.1. Modelo del proceso PSU en modo semi-continuo

El proceso consiste en la retención de uno o más iones metálicos (Mi) por medio de un polielectrolito ácido (HL) que, cuando se ioniza, se representa por L. El sistema de control permite que el caudal de alimento fresco (q_a) sea idéntico al de permeado (q_p) y, de este modo, que el volumen en el reactor (V_r) permanezca constante en todo momento.

Como se explicaba en apartados anteriores, en el sistema se va a establecer una competencia entre los protones y los iones metálicos para reaccionar con los grupos ionizados del polielectrolito ácido. Las reacciones que tienen lugar en el medio son la disociación de los grupos carboxílicos del polímero (HL) y la formación de distintos complejos entre los iones metálicos (Mi) y la forma disociada del polímero (L). Dichas reacciones, acompañadas de sus respectivas constantes de equilibrio, son las siguientes:



En el modelo se han realizado las siguientes hipótesis simplificativas:

- 1) El equilibrio se alcanza de modo instantáneo.
- 2) Se forman complejos MiL_n con estequiometría desde 1:1 hasta 1:n.
- 3) No se forman hidróxidos, ni hidroxianiones, de los metales en cuestión, en el intervalo de pH considerado.
- 4) El sistema se comporta como un tanque agitado.
- 5) El pH es el mismo en ambos lados de la membrana.
- 6) El coeficiente de rechazo del complejo macromolecular es el mismo que el del polímero.

En primer lugar, se plantean las ecuaciones de conservación de materia global, para el polímero y para cada componente metálico (Mi), respectivamente:

$$q_{a,t} = q_{p,t} \quad [5.71]$$

$$V_r \frac{d[L]_{r,t}}{dt} = -q_{p,t} [L]_p \quad [5.72]$$

$$V_r \frac{d[Mi]_{r,t}}{dt} = q_{a,t} [Mi]_a - q_{p,t} [Mi]_{p,t} \quad [5.73]$$

Si se sustituye la ecuación [2.4] en [5.72] y [5.73]:

$$V_r \frac{d[L]_{r,t}}{dt} = -q_{p,t} [L]_{r,t} (1 - R_L) \quad [5.74]$$

$$V_r \frac{d[Mi]_{r,t}}{dt} = q_{a,t} [Mi]_a - q_{p,t} [Mi]_{r,t} (1 - R_{Mi,t}) \quad [5.75]$$

La concentración total de cada metal en el reactor es:

$$[Mi]_{r,t} = [Mi]_{libre,t} + \sum_n [MiL_n]_{r,t} \quad [5.76]$$

Teniendo en cuenta la simplificación 6), la concentración de cada metal en la corriente permeado es:

$$[Mi]_{p,t} = [Mi]_{libre,t} \cdot (1 - R_{Mi \text{ libre}}) + (1 - R_L) \sum_n [MiL_n]_{r,t} \quad [5.77]$$

A partir de las expresiones [5.76] y [5.77] se puede calcular el coeficiente de rechazo de cada metal:

$$R_{Mi,t} = 1 - \frac{[Mi]_{p,t}}{[Mi]_{r,t}} = 1 - \frac{[Mi]_{libre,t} \cdot (1 - R_{Mi libre}) + (1 - R_L) \sum_n [MiL_n]_{r,t}}{[Mi]_{libre,t} + \sum_n [MiL_n]_{r,t}} \quad [5.78]$$

$$R_{Mi,t} = \frac{[Mi]_{libre,t} \cdot R_{Mi libre} + R_L \sum_n [MiL_n]_{r,t}}{[Mi]_{libre,t} + \sum_n [MiL_n]_{r,t}} \quad [5.79]$$

teniendo en cuenta la expresión [5.70], la ecuación [5.79] se transforma en:

$$R_{Mi,t} = \frac{R_{Mi libre} + R_L \sum_n K_{i,n} [L]_{libre,t}^n}{1 + \sum_n K_{i,n} [L]_{libre,t}^n} \quad [5.80]$$

La concentración de ligando total en el reactor es:

$$[L]_{r,t} = [L]_{libre,t} + [HL]_{r,t} + \sum_i \sum_n n [MiL_n]_{r,t} \quad [5.81]$$

Combinando [5.81], [5.68] y [5.70] se llega a:

$$[L]_{r,t} = [L]_{libre,t} + \frac{[L]_{libre,t} \cdot [H]_{r,t}}{K_a} + \sum_i \sum_n n K_{i,n} [Mi]_{libre,t} \cdot [L]_{libre,t}^n \quad [5.82]$$

De la ecuación [5.76] se despeja la concentración de cada metal libre:

$$[Mi]_{libre,t} = \frac{[Mi]_{r,t}}{1 + \sum_n K_{i,n} [L]_{libre,t}^n} \quad [5.83]$$

Por último, teniendo en cuenta la ecuación [5.83] en [5.82]:

$$[L]_{r,t} = [L]_{libre,t} + \frac{[L]_{libre,t} \cdot [H]_{r,t}}{K_a} + \sum_i \frac{[Mi]_{r,t} \sum_n n K_{i,n} [L]_{libre,t}^n}{1 + \sum_n K_{i,n} [L]_{libre,t}^n} \quad [5.84]$$

El único término desconocido en la ecuación [5.84] es la concentración de ligando libre $[L]_{\text{libre},t}$. Al tratarse de una ecuación compleja de resolver analíticamente, es necesario aplicar un método numérico (método de Newton) para su cálculo. Conocida esta concentración, se puede calcular el rechazo de metal para cualquier instante (ecuación [5.80]).

Puesto que el caudal de permeado varía con el tiempo, el cálculo del volumen de permeado implica la aplicación de una integral:

$$V_{p,t} = \int_0^t q_{p,t} \cdot dt \quad [5.85]$$

La evaluación de esta integral se puede hacer de forma analítica, o bien de forma numérica, según la siguiente expresión:

$$V_{p,t} = \int_0^t q_{p,t} \cdot dt = \sum q_{p,t} \cdot \Delta t \quad [5.86]$$

siendo $q_{p,t}$ el caudal de permeado correspondiente al instante t y Δt la amplitud de cada uno de los i intervalos en que se ha dividido el tiempo total de operación.

Para conocer la evolución temporal de las concentraciones de metal y polímero se debe resolver simultáneamente el sistema de ecuaciones diferenciales formadas por [5.74] y [5.75]. Su resolución analítica es bastante compleja, de modo que, este sistema se ha resuelto aplicando el método de incrementos finitos. Las expresiones correspondientes para cada metal y el polímero, respectivamente, son:

$$V_r \frac{[L]_{r,t+1} - [L]_{r,t}}{\Delta t} = -q_{p,t} [L]_{r,t} (1 - R_L) \quad [5.87]$$

$$V_r \frac{[Mi]_{r,t+1} - [Mi]_{r,t}}{\Delta t} = q_{a,t} [Mi]_a - q_{p,t} [Mi]_{r,t} (1 - R_{Mi,t}) \quad [5.88]$$

A continuación, se despejan las concentraciones de metal y polímero para el instante $t+1$:

$$[L]_{r,t+1} = [L]_{r,t} - \frac{\Delta t}{V_r} q_{p,t} [L]_{r,t} (1 - R_L) \quad [5.89]$$

$$[Mi]_{r,t+1} = [Mi]_{r,t} + \frac{\Delta t}{V_r} \{q_{a,t} [Mi]_a - q_{p,t} [Mi]_{r,t} (1 - R_{Mi,t})\} \quad [5.90]$$

El modelo expuesto es válido tanto para la etapa de retención de los metales, así como para la etapa de separación y para la etapa de regeneración del polímero, pudiendo adaptarse según varíen las condiciones de trabajo en cada una de estas etapas.

Las concentraciones de cada metal en el alimento serán de $[Mi]_a \neq 0$ para la etapa de retención de los metales y $[Mi]_a = 0$ para las etapas de separación de la mezcla binaria y de regeneración del polímero.

En las etapas de separación y de regeneración se define el concepto de *porcentaje de retención de metal* (RM_i), que es la relación entre la concentración de metal en el rechazo en cada momento y la concentración inicial, expresada en porcentaje (Golovanov y col., 1.993; Smith y col., 1.997; Baticle y col., 2.000):

$$RM_i (\%) = \frac{[Mi]_{r,t}}{[Mi]_{r,0}} \cdot 100 \quad [5.91]$$

La secuencia de cálculos se representa en el siguiente esquema:

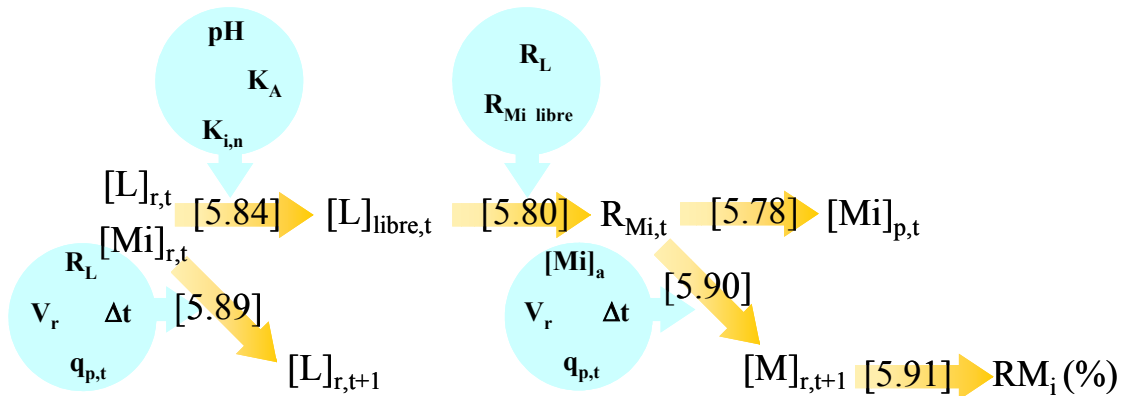


Figura 5.41. Procedimiento de cálculo para el proceso PSU en modo semi-continuo.

En la tabla 5.45 se enumera la nomenclatura utilizada en la modelización del proceso semi-continuo.

Tabla 5.45. Nomenclatura de la modelización del proceso semi-continuo.

Símbolo	Significado
$[H]$	Concentración de protones (M)
$[H]_{r,t}$	Concentración de protones en el reactor para un tiempo t (M)
$[HL]_{r,t}$	Concentración de polímero protonado en el reactor para tiempo t (M)
K_a	Constante de disociación del ácido HL (M)
$K_{i,n}$	Constante de formación del complejo MiL_n (M^{-n})
$[L]$	Concentración de polímero libre (M)
$[L]_{libre,t}$	Concentración de polímero libre en el reactor para un tiempo t (M)
$[L]_p$	Concentración de polímero en el permeado (M)
$[L]_{r,t}$	Concentración total de polímero en el reactor para un tiempo t (M)
$[L]_{r,t+1}$	Concentración total de polímero en el reactor para un tiempo t+1 (M)
$[Mi]_a$	Concentración de ion metálico Mi en el tanque de alimento (M)
$[Mi]_{libre,t}$	Concentración de metal libre Mi en el reactor para un tiempo t (M)
$[Mi]_{p,t}$	Concentración de ion metálico Mi en el permeado (M)
$[Mi]_{r,t}$	Concentración de ion metálico Mi en el reactor para un tiempo t (M)
$[Mi]_{r,t+1}$	Concentración de ion metálico Mi en el reactor para un tiempo t+1 (M)
$[MiL_n]_{r,t}$	Concentración de complejo MiL_n en el reactor para un tiempo t (M)
$[MiL_n]_{r,t+1}$	Concentración de complejo MiL_n en el reactor para un tiempo t+1 (M)
n	Número de coordinación del ligando macromolecular L con el metal Mi
$q_{a,t}$	Caudal alimento a la unidad de UF para un tiempo t (l/h)
$q_{p,t}$	Caudal de permeado para un tiempo t (l/h)
R_L	Coeficiente de rechazo de polímero y complejo macromolecular (-)
$R_{Mi libre}$	Coeficiente de rechazo de metal Mi libre (-)
$R_{Mi,t}$	Coeficiente de rechazo de metal Mi total para un tiempo t (-)
RM_i (%)	Porcentaje de retención de metal Mi (%)
$V_{p,t}$	Volumen de permeado recogido en función del tiempo (l)
V_r	Volumen del reactor (l)

5.4.2. Objetivos y planificación experimental

Dentro del objetivo general de esta tesis, en este apartado se pretende estudiar la viabilidad técnica de un proceso PSU en modo semi-continuo que permita la separación de los iones metálicos presentes en una disolución problema. Para ello se utilizó la instalación de laboratorio descrita en el apartado 4.1.3. El polímero ensayado fue el ácido poliacrílico, y los iones metálicos seleccionados fueron el cadmio (II), el plomo (II) y mezclas de cadmio (II) y plomo (II).

El primer objetivo específico de este apartado fue la validación del modelo formulado anteriormente. Este modelo permitió determinar la evolución temporal de la concentración del metal objetivo en las corrientes rechazo y permeado, para cada una de las etapas de las que consta el proceso PSU en modo semi-continuo. Además, el modelo permitió la obtención de los parámetros de diseño del proceso (J_v y R_{Mi}).

El segundo objetivo específico fue la recuperación conjunta de una mezcla binaria de iones metálicos, su separación posterior y, finalmente, la regeneración del polímero. El proceso de separación de metales es de especial importancia en el caso de que éstos sean valiosos o que requieran diferentes tratamientos posteriores.

Al igual que en los modos de operación estudiados en apartados anteriores, la variable que más influye sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal, en el modo semi-continuo, es el pH. Además, en este caso adquiere especial importancia la relación de concentraciones metal/polímero. Esta variable será denominada *razón de carga* (mg de metal/g de polímero). Para cada una de las etapas que constituyen el proceso, esta relación va variando con el transcurso de las mismas. Por los motivos mencionados, se consideró necesario realizar una serie de experimentos previos en el modo de recirculación total, con el objeto de determinar los valores de pH y la relación de concentraciones metal/polímero más idóneos para cada una de las etapas. El resto de las condiciones experimentales ya habían sido optimizadas a lo largo de los apartados anteriores. En las tablas 5.46 y 5.47 se detallan las características de estos experimentos preliminares, para el caso de un metal y dos metales, respectivamente.

A continuación, se realizaron los experimentos de ultrafiltración en el modo semi-continuo, con disoluciones que sólo contenían un ion metálico. Las condiciones experimentales de dichos experimentos se indican en la tabla 5.48. Todos los experimentos se hicieron por duplicado con el fin de comprobar la reproducibilidad de los resultados.

Por último, se realizaron experimentos en el modo semi-continuo con una mezcla binaria de iones metálicos objetivo. Estos experimentos se detallan en la tabla 5.49. Los experimentos también se hicieron por duplicado, por la misma razón expuesta anteriormente.

Tabla 5.46. Experimentos preliminares con disoluciones de un ion metálico.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)
P-01	PAA Cd (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	2	2	50	4
P-02	PAA Cd (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	2,5	2	50	4
P-03	PAA Cd (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	3	2	50	4
P-04	PAA Cd (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	3,5	2	50	4
P-05	PAA Cd (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	4	2	50	4
P-06	PAA Cd (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	4,5	2	50	4
P-07	PAA Cd (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	5	2	50	4
P-08	PAA Pb (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	2	2	50	4
P-09	PAA Pb (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	2,5	2	50	4
P-10	PAA Pb (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	3	2	50	4
P-11	PAA Pb (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	3,5	2	50	4
P-12	PAA Pb (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	4	2	50	4
P-13	PAA Pb (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	4,5	2	50	4
P-14	PAA Pb (II)	0,1 % 50 mg/l	0,15	5	2	50	4
P-15	PAA Cd (II)	0,1 % 0-140 mg/l	0,15	5	2	50	4
P-16	PAA Pb (II)	0,1 % 0-140 mg/l	0,15	5	2	50	4

Tabla 5.47. Experimentos preliminares con disoluciones de dos iones metálicos.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)
P-17	PAA	0,1 %	0,15	5	2,95	50	5
	Cd (II)	7,5-17,5 mg/l					
	Pb (II)	7,5-17,5 mg/l					
P-18	PAA	0,1 %	0,15	4	2,95	50	5
	Cd (II)	7,5-17,5 mg/l					
	Pb (II)	7,5-17,5 mg/l					
P-19	PAA	0,1 %	0,15	3	2,95	50	5
	Cd (II)	7,5-17,5 mg/l					
	Pb (II)	7,5-17,5 mg/l					
P-20	PAA	0,1 %	0,15	2	2,95	50	5
	Cd (II)	7,5-17,5 mg/l					
	Pb (II)	7,5-17,5 mg/l					
P-21	PAA	0,1 %	0,15	2	2,95	50	5
	Cd (II)	12,5 mg/l					
	Pb (II)	12,5 mg/l					
P-22	PAA	0,1 %	0,15	3	2,95	50	5
	Cd (II)	12,5 mg/l					
	Pb (II)	12,5 mg/l					
P-23	PAA	0,1 %	0,15	3,5	2,95	50	5
	Cd (II)	12,5 mg/l					
	Pb (II)	12,5 mg/l					
P-24	PAA	0,1 %	0,15	4	2,95	50	5
	Cd (II)	12,5 mg/l					
	Pb (II)	12,5 mg/l					
P-25	PAA	0,1 %	0,15	4,5	2,95	50	5
	Cd (II)	12,5 mg/l					
	Pb (II)	12,5 mg/l					
P-26	PAA	0,1 %	0,15	5	2,95	50	5
	Cd (II)	12,5 mg/l					
	Pb (II)	12,5 mg/l					

Tabla 5.48. Experimentos con disoluciones de un ion metálico en modo semi-continuo.

Ensayo n°	Solutos	Conc. Iniciales	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Etapas
SC-01	PAA	0,1 %	0,15	5	2	50	4	Retención
SC-02	Cd (II)	0 mg/l (R) 25 mg/l (A)						
SC-03	PAA	0,1 %						
SC-04	Pb (II)	0 mg/l (R) 25 mg/l (A)	0,15	5	2	50	4	Retención
SC-05	PAA	0,1 %						
SC-06	Cd (II)	27 mg/l (R)						
SC-07	PAA	0,1 %	0,15	3	2	50	4	Regeneración
SC-08	Pb (II)	27 mg/l (R)						

(R): en reactor (A): en tanque de alimentación

Tabla 5.49. Experimentos con disoluciones de dos iones metálicos en modo semi-continuo.

Ensayo n°	Solutos	Conc. Iniciales	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)	Etapas
SC-09	PAA	0,1 %						
SC-10	Cd (II)	0 mg/l (R) 12,5 mg/l(A)	0,15	5	2,95	50	5	Retención
	Pb (II)	0 mg/l (R) 12,5 mg/l(A)						
SC-11	PAA	0,1 %						
SC-12	Cd (II)	23,5 mg/l(R)	0,15	4	2,95	50	5	Separación
	Pb (II)	27 mg/l (R)						
SC-13	PAA	0,1 %						
SC-14	Cd (II)	23,5 mg/l(R)	0,15	3,5	2,95	50	5	Separación
	Pb (II)	27 mg/l (R)						
SC-15	PAA	0,1 %						
SC-16	Cd (II)	4,5 mg/l (R)	0,15	2	2,95	50	5	Regeneración
	Pb (II)	20,5 mg/l(R)						

(R): en reactor (A): en tanque de alimentación

5.4.3. Discusión y modelización de resultados

5.4.3.1. Optimización del pH de operación y de la razón de carga para los experimentos con disoluciones de un metal

Con el objeto de establecer el pH de operación que permitiera realizar satisfactoriamente las etapas que conforman el proceso semi-continuo, se llevaron a cabo diferentes experimentos preliminares a recirculación total (Cañizares y col., 2.003).

En la figura 5.42 se muestran los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal obtenidos en estos experimentos, en los que se fue variando el pH del medio en el intervalo 2-5. En todos ellos el caudal de alimentación fue de 200 l/h (velocidad tangencial de 2 m/s), la concentración de polímero de 0,1 % en peso, la concentración de metal (cadmio o plomo) de 50 mg/l, la temperatura 50 °C y la presión transmembranal de 4 bares.

Se aprecia que el aumento de pH provoca un aumento del flujo de permeado y de los coeficientes de rechazo de ambos metales. En el caso del flujo de permeado, esta tendencia ya fue comentada ampliamente en los apartados 5.2 y 5.3. Por otro lado, el

aumento de los coeficientes de rechazo de los metales se debe al incremento de la concentración de grupos carboxílicos ionizados (carboxilatos), que favorece la formación de complejos macromoleculares entre el polímero y el metal (Volchek y col., 1.993; Korus y col., 1.999; Cañizares y col., 2.004).

A partir de estos resultados, se hace evidente que la etapa de retención de metal debe hacerse a pH 5, puesto que R_{Mi} tiene un valor cercano a 1 para ambos metales. En estas condiciones se cumple la hipótesis simplificativa 3 del modelo propuesto. Por el contrario, la etapa de regeneración del polímero deberá realizarse a pH 3, para el cual se obtienen valores de R_{Mi} de 0,15. La existencia de una meseta para R_{Mi} , así como la pérdida de flujo de permeado para valores de pH inferiores a 3, justifica no reducir más el pH de trabajo en esta etapa. En referencia a los datos suministrados por el modelo propuesto, se observa una buena correlación entre los datos experimentales de rechazo y los predichos.

Con el objeto de establecer la razón de carga óptima para el proceso de retención de un metal, también se realizaron experimentos previos en el modo de recirculación total.

La figura 5.43 representa los flujos de permeado y las concentraciones de metal en el permeado, correspondientes a experimentos a pH 5 (retención de metal), con una concentración de PAA en 0,1 % en peso y con una concentración creciente de metal (hasta 140 mg/l). De este modo, la razón de carga iba aumentando a lo largo del experimento.

Se observa que el aumento de la razón de carga no afecta al flujo de permeado en el intervalo ensayado, influyendo en gran medida sobre la concentración de metal en el permeado. La concentración de plomo en el permeado aumenta linealmente con la razón de carga, mientras que la concentración de cadmio lo hace exponencialmente. Para una razón de carga constante, las concentraciones de metal en el permeado para el cadmio son siempre superiores a las del plomo, debido a que las constantes de formación de los complejos PAA-Pb son mayores que las del cadmio. Esta circunstancia es coherente con la tendencia observada en la figura 5.42, donde los coeficientes de rechazo del plomo eran ligeramente superiores a los del cadmio. El modelo predice bien los valores de concentración de ambos metales en el permeado.

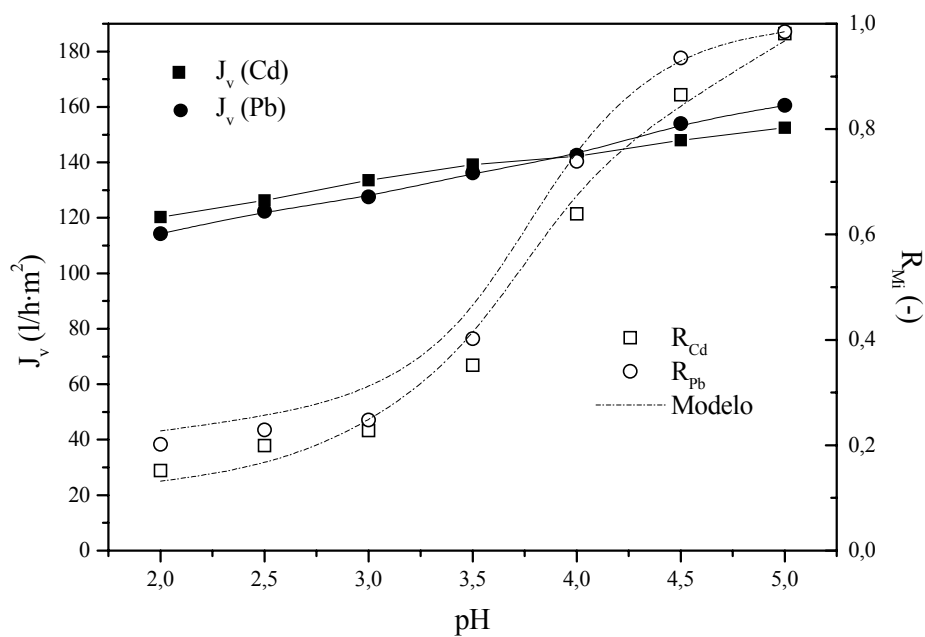


Figura 5.42. Influencia del pH sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de Cd(II) y Pb(II) por separado. $[L]_r=0,1\%$, $[\text{Mi}]_r=50\text{ mg/l}$, 50°C , 4 bar, 2 m/s.

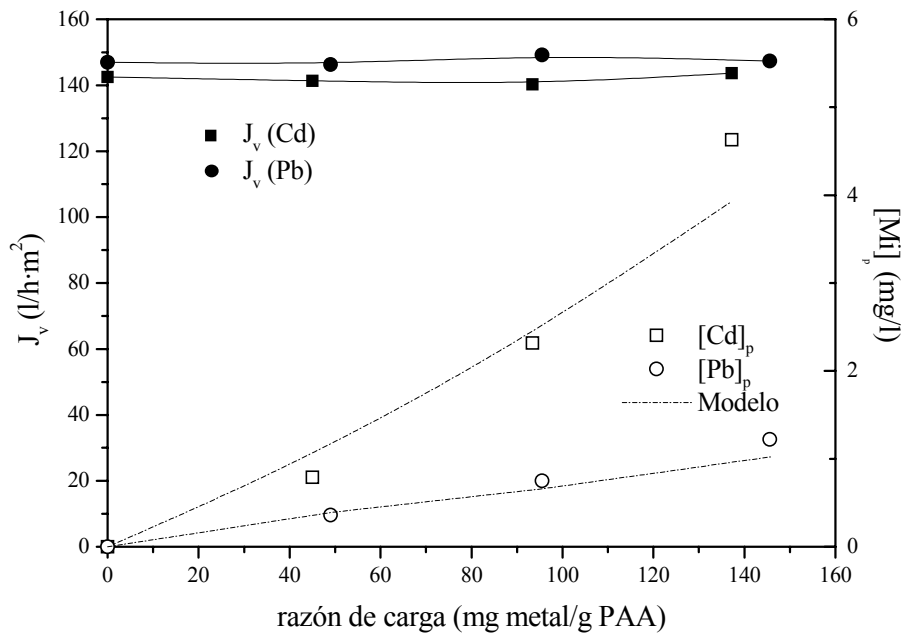


Figura 5.43. Influencia de la razón de carga sobre los flujos de permeado y las concentraciones de metal en el permeado. $[L]_r=0,1\%$, $\text{pH}=5$, 50°C , 4 bar, 2 m/s.

De la gráfica 5.43, se puede estimar una concentración máxima de metal en el reactor de 30 mg/l para el cadmio y 60 mg/l para el plomo, a fin de no superar una concentración de metal en el permeado de 0,5 mg/l, que es el límite de vertido directo para ambos metales según las normativas legales (Directivas del Consejo 76/464/EEC y 83/513/EEC, para cadmio y plomo, respectivamente). Ha de destacarse que se estableció un máximo de concentración de metal en el permeado muy estricto, lo que condicionó que se diera más importancia a la propia retención de los iones que al aumento de su concentración en el reactor durante el proceso semi-continuo.

Para asegurar un tiempo de operación de 4 horas, teniendo en cuenta que las concentraciones de metal en el permeado no superaran los límites de vertido establecidos, se seleccionó una concentración de 25 mg/l para ambos metales en el tanque de alimentación.

5.4.3.2. Proceso semi-continuo de retención de un ion metálico

i) Etapa de retención de metal

Imponiendo las condiciones experimentales descritas en el apartado 5.4.2, se realizaron 2 experimentos de retención para cada uno de los metales. Los flujos de permeado para ambos metales decrecen moderadamente con el tiempo desde 160 a 135 l/h·m² en 4 horas. En la primera media hora se produce un descenso del 50 % del total, mientras que para el resto del tiempo se alcanza una meseta. El descenso inicial puede ser debido al ensuciamiento producido por el bloqueo de los poros (Choe y col., 1.986). Este comportamiento obedece a un modelo de ensuciamiento dado por la ecuación empírica [5.48].

$$J_{v,t} (\text{l/h} \cdot \text{m}^2) = 134,7 + 24,78 \cdot e^{-1,328 \cdot t(\text{h})} \quad [5.92]$$

La figura 5.44 muestra la evolución de la concentración de metal en el reactor frente al volumen de permeado para ambos metales. Se observa un aumento lineal evidente y previsible debido a la elevada retención de ambos metales en forma de

complejo macromolecular (el coeficiente de rechazo de ambos metales es superior al 98 %). Se aprecia una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo propuesto.

En la figura 5.45 se representa la evolución de la concentración de metal en el permeado, indicando la línea punteada los límites de vertido legales para ambos metales. Se puede observar un incremento continuo de la concentración de metal en el permeado ya que, conforme aumenta la concentración de metal en el alimento, es más probable que éste atraviese la membrana, sobre todo en forma de metal libre (Geckeler y col., 1.980; Strathmann, 1.980; Chaufer y Deretani, 1.988). Se aprecia que el modelo reproduce razonablemente bien los datos experimentales. La tendencia exponencial en los resultados es debida, probablemente, a pequeños cambios de pH que ocurren durante el proceso de retención. Así, aunque se mantenía constante la fuerza iónica durante cada experimento, no se introdujo ninguna disolución tampón en la formulación del sistema reactivo para simplificar y no alterar los equilibrios químicos. A medida que se van formando los complejos PAA-metal, los protones que provienen de los grupos carboxílicos van pasando a la disolución. De esta forma, a pesar de que el pH inicial era de 5, se observó un ligero descenso del mismo (inferior en cualquier caso a 0,1 unidades de pH) durante el proceso.

Deben comentarse tres importantes aspectos de la figura 5.45. En primer lugar, en ambos sistemas PAA-Cd y PAA-Pb, las corrientes permeado no violan los límites legales de vertido (0,5 mg/l para ambos metales), al menos hasta los últimos momentos de operación. En segundo lugar, la concentración de plomo en la corriente permeado es inferior a la de cadmio. De hecho, la concentración final de plomo en el reactor puede llegar a ser dos veces superior a la de cadmio, sin llegar a alcanzarse una concentración ilegal en el permeado. Esto implica que los complejos PAA-Pb son más estables que los PAA-Cd, como confirmaron los estudios potenciométricos (apartado 5.1), y que es posible una separación de ambos metales, que se tratará en el apartado siguiente. Finalmente, de la intersección entre los límites legales de vertido y la línea de tendencia, pueden establecerse variables de diseño del proceso como el tiempo de retención, la concentración de la corriente contaminada a tratar y el volumen del reactor para el proceso de retención.

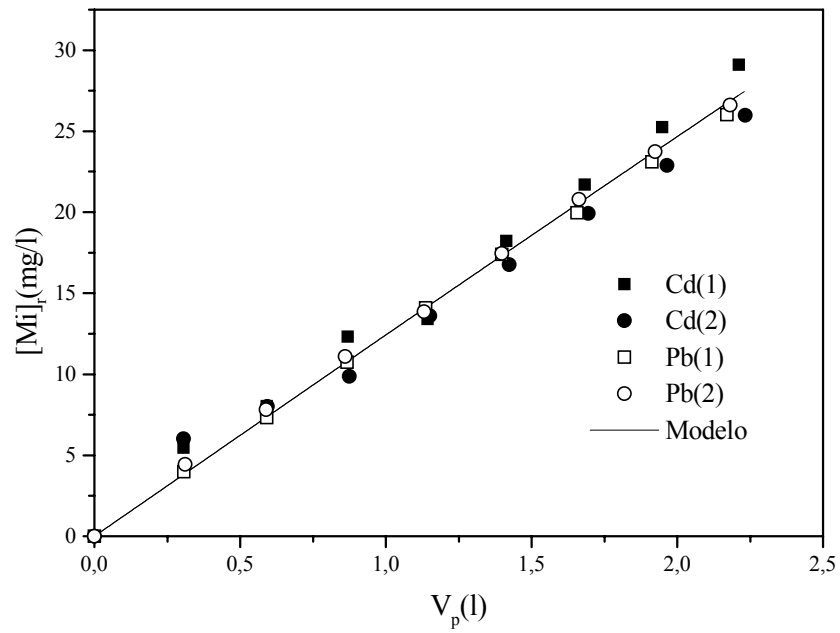


Figura 5.44. Evolución de la concentración de metal en el reactor con el volumen de permeado en la etapa de retención del metal. $[L]_r=0,1\%$, $[Mi]_a=25\text{ mg/l}$, $\text{pH}=5$, 50°C , 4 bar, 2 m/s.

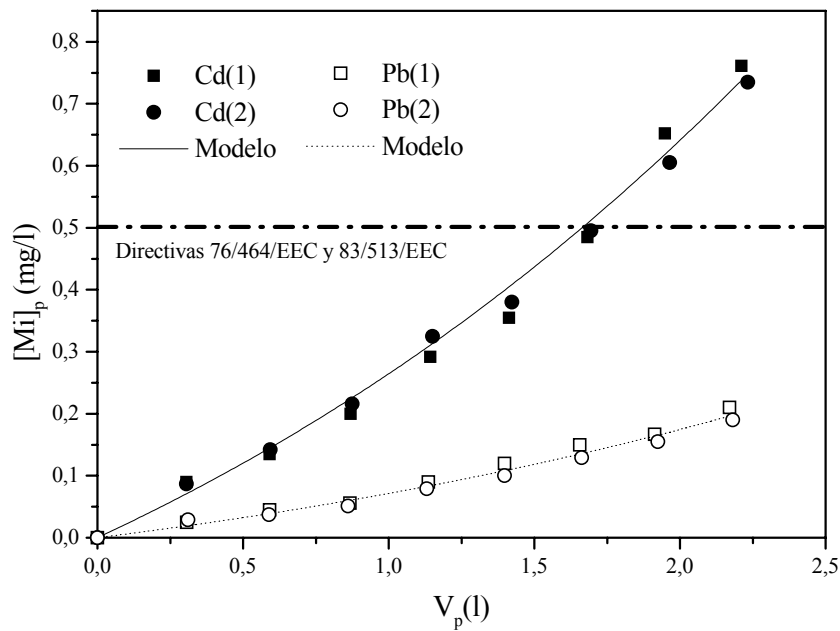


Figura 5.45. Evolución de la concentración de metal en el permeado con el volumen de permeado en la etapa de retención del metal. $[L]_r=0,1\%$, $[Mi]_a=25\text{ mg/l}$, $\text{pH}=5$, 50°C , 4 bar, 2 m/s.

Por último, la figura 5.46 ilustra la evolución de los coeficientes de rechazo de metal frente al volumen de permeado en esta etapa de retención. Pueden apreciarse unos elevados coeficientes de rechazo de los iones metálicos, que implican un elevado grado de formación de complejos de ambos metales. Los valores para el cadmio son ligeramente inferiores a los del plomo, lo que confirma su menor afinidad por el PAA. Aunque los coeficientes de rechazo permanecen prácticamente constantes, en el caso del cadmio puede observarse un pequeño descenso debido al agotamiento de la capacidad del polímero al final de esta etapa. También se observa una buena correlación entre el modelo y los datos experimentales.

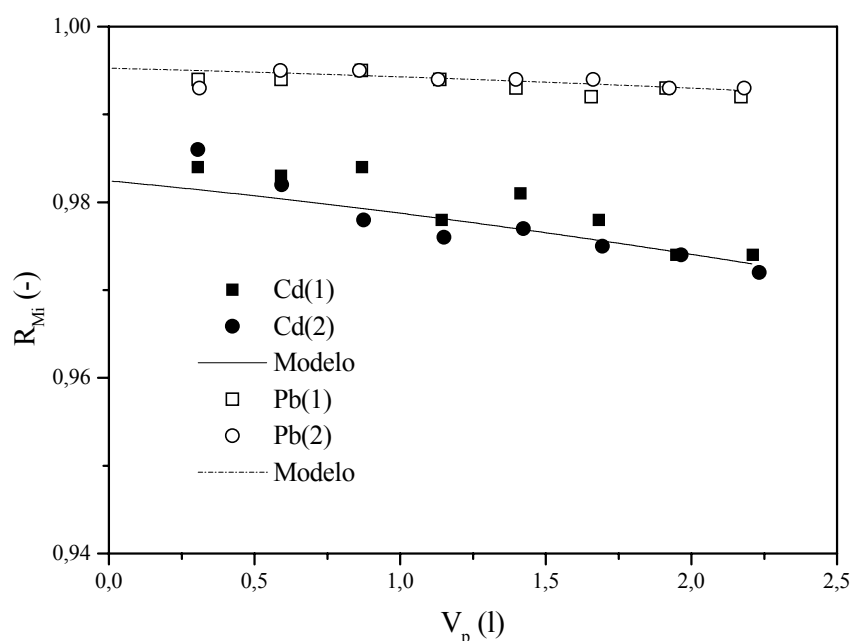


Figura 5.46. Evolución de los coeficientes de rechazo de metal con el volumen de permeado en la etapa de retención del metal. $[L]_{r,0}=0,1$ %, $[Mi]_a=25$ mg/l, pH=5, 50 °C, 4 bar, 2 m/s.

ii) Etapa de regeneración del polímero

El propósito de esta etapa era terminar un ciclo completo de tratamiento (retención del metal seguida de regeneración del polímero) y demostrar su viabilidad técnica. Durante la optimización del pH de operación, se observó que a pH 3 tenía lugar la ruptura casi completa del complejo. Por ello, se acidificó la disolución obtenida en la etapa anterior añadiendo HNO_3 y, durante el proceso de diafiltración, se bombeó una disolución ácida exenta de metal desde el tanque de alimentación. La duración de los experimentos fue de 8 horas, para conseguir un grado de regeneración aceptable (Smith

y col., 1.997; Baticle y col., 2.000). Como en la etapa de retención, se realizaron dos experimentos para verificar la reproducibilidad de los resultados.

La evolución del flujo de permeado para ambos metales es independiente del ion metálico diafiltrado al igual que ocurría en la etapa de retención, decreciendo éste con el tiempo de operación. Lo más significativo es que los flujos son inferiores a los obtenidos a pH 5, porque los fenómenos de ensuciamiento son más acusados a menores valores de pH, lo que fue explicado anteriormente. El comportamiento del flujo de permeado puede describirse mediante un sencillo modelo de ensuciamiento:

$$J_{v,t} (\text{l/h}\cdot\text{m}^2) = 86,25 + 29,82 \cdot e^{-0,468 \cdot t(\text{h})} \quad [5.93]$$

La figura 5.47 muestra la evolución del porcentaje de metal retenido en el reactor frente al volumen de permeado en la etapa de regeneración del polímero. Se observa que la eficacia en la eliminación de metal es aceptable. Si se hace pasar por el reactor un volumen de disolución ácida de 3 litros, se alcanza un 75 % de eliminación de cadmio a través de la corriente permeado (un 65 % para el plomo). Se debe mantener un compromiso entre la concentración final de metal en la disolución de polímero regenerado y el volumen de disolución diafiltrada generado. Para ambos metales serían necesarios 8 litros de disolución ácida para alcanzar un 90 % de eliminación del metal. Normalmente, se prefiere generar el mínimo volumen de disolución diafiltrada. Si se quisiera alcanzar un grado de regeneración del polímero más elevado sería necesario reducir el pH de operación en esta etapa. También se observa una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo, lo cual es importante para el cálculo de las variables de diseño del proceso de regeneración (tiempos de regeneración y volumen necesario de disolución ácida).

La figura 5.48 muestra la evolución del coeficiente de rechazo de metal frente al volumen de permeado, para el cadmio y el plomo. Se observan bajos coeficientes de rechazo para ambos metales, lo que confirma que el complejo está prácticamente disociado y asegura el éxito de la etapa de regeneración. Vuelve a apreciarse un buen ajuste entre los datos experimentales y las predicciones teóricas. Aunque la disminución de la concentración de metal en el reactor está comprendida entre el 70 y el 80 % para

ambos metales, los experimentos realizados demuestran la viabilidad técnica del método de regeneración termoquímico ensayado.

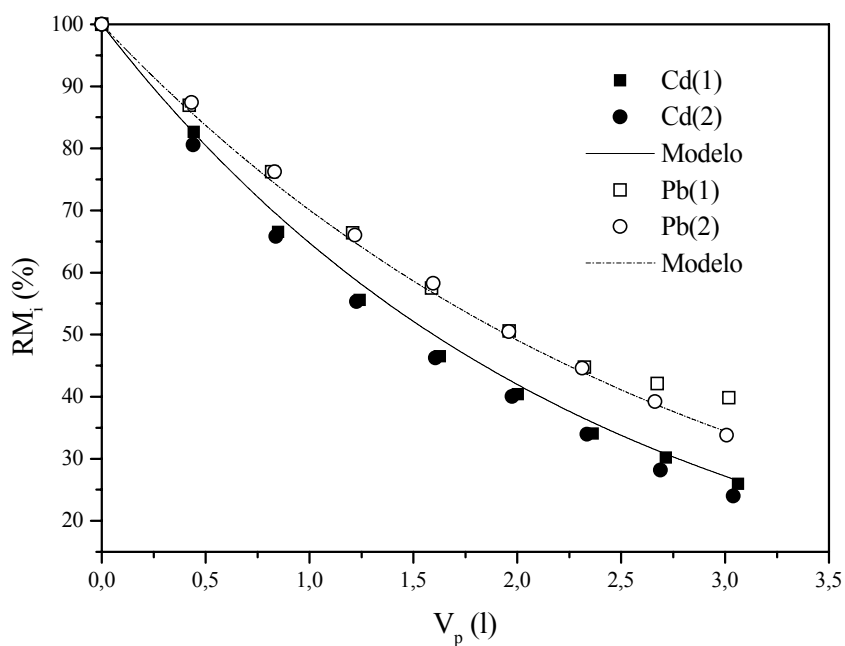


Figura 5.47. Evolución del porcentaje de metal retenido en el reactor con el volumen de permeado en la etapa de regeneración. $[L]_r=0,1$ %, $[Mi]_{r,0}=30$ mg/l, pH 3, 50°C, 2 m/s, 4 bar.

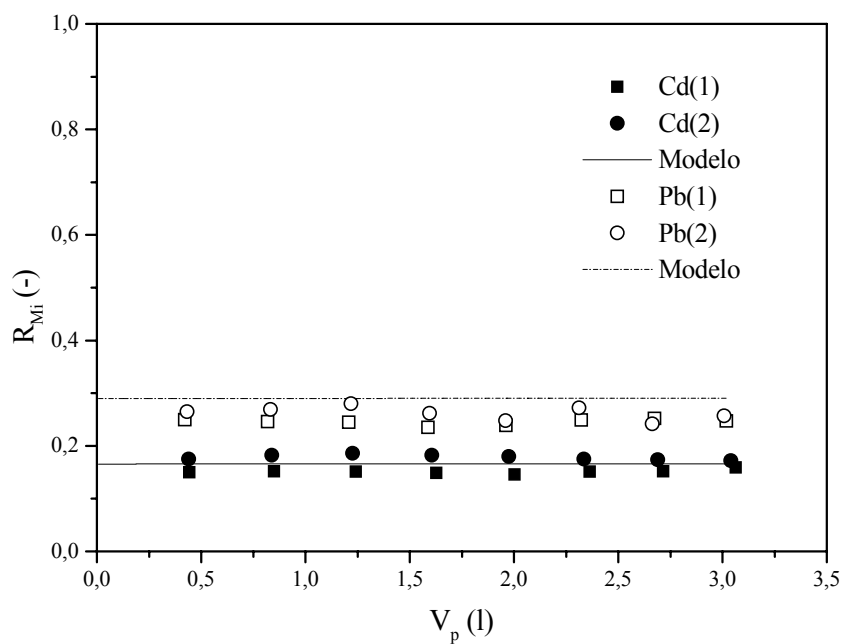


Figura 5.48. Evolución de los coeficientes de rechazo de metal con el volumen de permeado en la etapa de regeneración. $[L]_r=0,1$ %, $[Mi]_{r,0}=30$ mg/l, pH 3, 50°C, 2 m/s, 4 bar.

5.4.3.3. Optimización de la razón de carga y del pH de trabajo para los experimentos con disoluciones de dos metales

Antes de comenzar con los experimentos de separación conjunta de dos metales mediante ultrafiltración en el modo semi-continuo, fue necesario estudiar la influencia de la razón de carga total y del pH sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de ambos metales. De esta forma, también se pudo comparar el comportamiento del sistema con dos metales respecto de los sistemas con un único metal (Cañizares y col., Euromembrane 2.004). En bibliografía existen estudios similares (Masse y col., 1.987; Müslehiddinoglu y col., 1.998; Akita y col., 1.999), pero para otras parejas de metales diferentes a las de este estudio.

En primer lugar, se estudió la influencia de la razón de carga sobre la eficacia de la etapa de retención de los metales. En la figura 5.49 se muestran las concentraciones de cada uno de los metales en la corriente permeado respecto de la razón de carga total impuesta (de 15 a 35 mg/g totales), para experimentos a recirculación total. En estos experimentos se utilizó una concentración de PAA de 0,1 % en peso, una fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 , un caudal de alimentación 300 l/h (2,95 m/s), una temperatura 50 °C y una relación de concentraciones $[\text{Pb}^{2+}]/[\text{Cd}^{2+}]=1$ (en mg/l). Se seleccionó un valor de pH de 5, dado que este valor se había establecido como óptimo para la retención de ambos metales en los experimentos con metales por separado.

Puede observarse que la concentración de plomo en el permeado tiene un valor prácticamente nulo para todo el intervalo de razones de carga estudiadas (hasta 17,5 mg/g de cada uno de los metales), debido a que este metal es el que forma complejos de mayor estabilidad con el PAA. Sin embargo, el cadmio, que tiene una menor afinidad por el PAA, aparece en el permeado incluso para la razón de carga más baja. Esta menor afinidad se ve perjudicada aún más por el hecho de que, aunque se está trabajando con las mismas concentraciones en peso de los dos metales, realmente en cada momento se utiliza una concentración molar de cadmio casi del doble que la del plomo (puesto que los pesos atómicos de cada metal son 112,4 y 207,2 g/mol, respectivamente). Si se establecen como concentraciones límite en el permeado para ambos metales las aparecidas en las directivas 76/464/EEC y 83/153/EEC (0,5 mg/l), de la figura 5.49 se

puede establecer como razón de carga crítica 25 mg/g (12,5 mg/g de cada uno de los metales).

A continuación, se estudió la influencia del pH sobre los coeficientes de retención de los metales cuando éstos se encuentran en una mezcla binaria. En la figura 5.50 se muestran los coeficientes de rechazo de ambos metales, obtenidos en experimentos a recirculación total realizados a diferentes valores de pH (2-5). Las condiciones experimentales fueron las mismas que las descritas para el estudio de la razón de carga crítica, que ya quedó fijada en un valor de 25 mg/g.

A partir de la figura 5.50 se puede establecer un valor de pH 5 para la etapa de retención de ambos metales ($R_{Mi}=0,99$), y de pH 2 para la etapa de regeneración del polímero ($R_{Mi}<0,05$). Para la etapa de recuperación del cadmio y separación de los dos metales, la selección del pH de trabajo es algo más compleja. Se observa que para ninguno de los valores de pH ensayados se alcanza una diferencia de coeficientes de rechazo de ambos metales superior a 0,4, no dándose por tanto una auténtica separación “selectiva”. Atendiendo a la serie de experimentos realizada, los valores de pH con una mayor separación entre los coeficientes de rechazo para ambos metales son 4 y 3,5.

Otra forma de comparar cuantitativamente el grado de separación de ambos metales consiste en calcular el llamado factor de selectividad o de separación, ecuación [2.6]. Para el plomo y el cadmio, se define el factor de selectividad o de separación del cadmio respecto del plomo como:

$$\alpha_{CdPb} = \frac{[Cd]_p / [Pb]_p}{[Cd]_a / [Pb]_a} \quad [5.94]$$

Cuando el valor del factor de selectividad es próximo a 1, esto significa una mala separación entre los dos solutos considerados, mientras que si este factor tiende a 0 ó a infinito, la retención de uno de los solutos está favorecida. Los factores de selectividad mayores que uno indican que el cadmio está siendo liberado en el permeado mientras que el plomo se retiene.

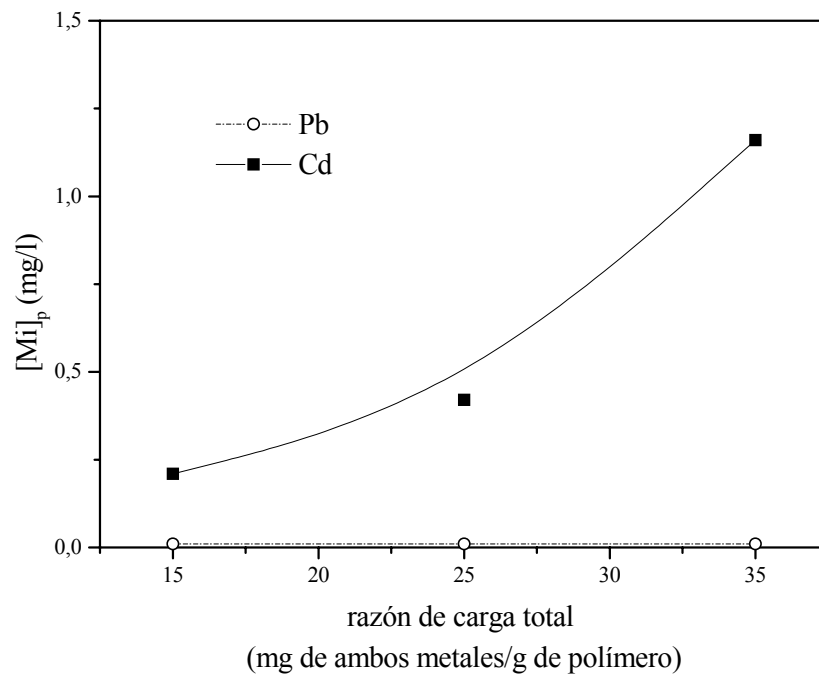


Figura 5.49. Influencia de la razón de carga sobre las concentraciones de metal en el permeado.
 $[L]_r=0,1\%$, $[Pb^{2+}]/[Cd^{2+}]=1$, $0,15\text{ M NaNO}_3$, pH 5, 50°C , $2,95\text{ m/s}$, 5 bar .

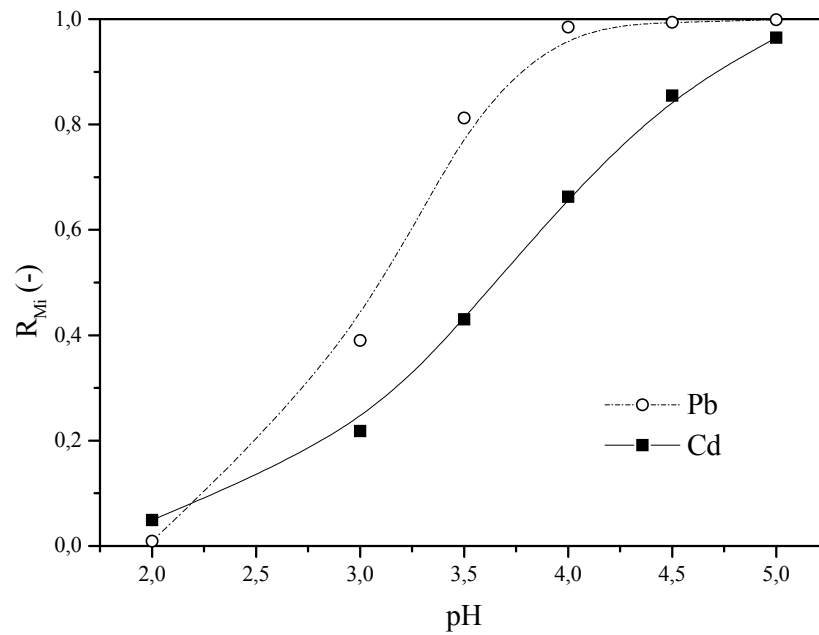


Figura 5.50. Influencia del pH sobre el coeficiente de rechazo de los metales
 $[L]_r=0,1\%$, $[Pb^{2+}]/[Cd^{2+}]=1$, $RC = 25$, $0,15\text{ M NaNO}_3$, 50°C , $2,95\text{ m/s}$, 5 bar .

En la figura 5.51 se representan los factores de selectividad del cadmio respecto al plomo para los experimentos con mezclas binarias anteriores. Además, se muestran los resultados obtenidos al ampliar la investigación acerca de la influencia de la razón de carga sobre la separación para valores de pH de 2, 3 y 4.

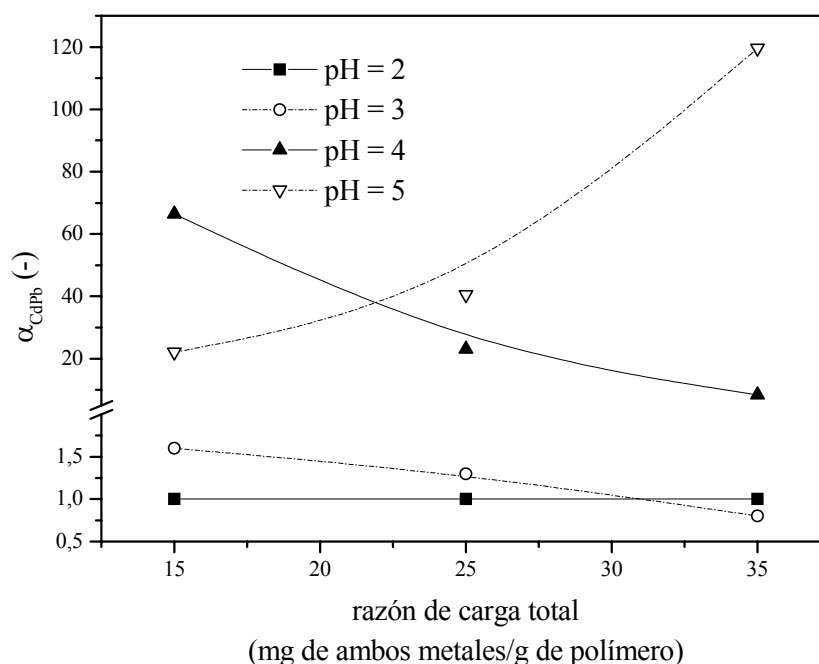


Figura 5.51. Influencia de la razón de carga y del pH sobre el factor de selectividad $[L]_r=0,1\%$, $[Pb^{2+}]/[Cd^{2+}]=1$, $0,15\text{ M NaNO}_3$, 50°C , 300 l/h , 5 bar .

Se observan factores de selectividad de 1 o próximos a este valor para valores de pH de 2 y 3, para los cuales la formación de complejos para ambos metales está igual de perjudicada. Para razones de carga pequeñas (entre 15 y 25 mg/g), que será el intervalo dentro del cual se hagan los experimentos semi-continuos, los mayores factores de selectividad se obtienen para pH 4, que es uno de los valores para los que se apreciaba una mayor diferencia entre los coeficientes de rechazo de metal en la figura 5.50.

Sin embargo, para razones de carga grandes (a partir de 25 mg/g), la tendencia cambia y es para pH 5 cuando mayor es el factor de selectividad. Para razones de carga elevadas, el plomo sigue quedando perfectamente retenido por el polímero. Por el contrario, el cadmio, con menor afinidad por el PAA y en mayor concentración molar que el plomo, no tiene posibilidad de competir con éste, dado los pocos grupos funcionales libres que quedan en el polímero, y por tanto, acaba apareciendo en la

corriente permeado. Así, la separación es favorecida por el agotamiento paulatino de la capacidad del polímero, que se vuelve cada vez más selectivo hacia el metal por el que tiene mayor afinidad por formar complejo. Esta circunstancia se aprecia también para pH 4, donde el agotamiento se acelera por la protonación de una parte de los grupos carboxílicos del PAA. Así, a este pH y para un elevado valor de la razón de carga, una gran cantidad de ambos metales acaban saliendo por el permeado y el factor de selectividad disminuye de forma apreciable.

5.4.3.4. Proceso semi-continuo de separación de iones metálicos

i) Etapa de retención de ambos metales

En esta etapa se trabajó con un valor de pH de 5, una velocidad tangencial de 2,95 m/s, una presión de 5 bares y una temperatura de 50 °C. En el reactor existía una disolución de ácido poliacrílico al 0,1 % en peso y una fuerza iónica 0,15 M de NaNO₃. Desde el tanque de alimentación se introducía continuamente una disolución que tenía una concentración de 12,5 mg/l de plomo y 12,5 mg/l de cadmio, pH 5 y una fuerza iónica 0,15 M de NaNO₃.

El experimento tenía una duración de 4 horas, y durante cada hora se anotaba el flujo de permeado y se tomaban muestras de las corrientes permeado y alimento para medir las concentraciones de los metales. El experimento se realizó 2 veces para validar los resultados obtenidos.

Los flujos de permeado obtenidos (desde 250 hasta 204 l/h·m²) son superiores a los obtenidos para los sistemas de un único metal, porque se utiliza una presión transmembranal superior y un mayor caudal de alimentación. Se observa un descenso de los flujos de permeado con el tiempo debido al ensuciamiento de la membrana por bloqueo de poros (Choe y col., 1.986; Cañizares y col., 2.004; Cañizares y col., 2.005). De nuevo se pueden ajustar los resultados al modelo de ensuciamiento propuesto en la ecuación [5.48], que es:

$$J_{v,t}(\text{l/h}\cdot\text{m}^2) = 206,14 + 48,38 \cdot e^{-1,718 \cdot t(\text{h})} \quad [5.95]$$

En la figura 5.52 se representan las concentraciones de los metales en el rechazo respecto al volumen de permeado.

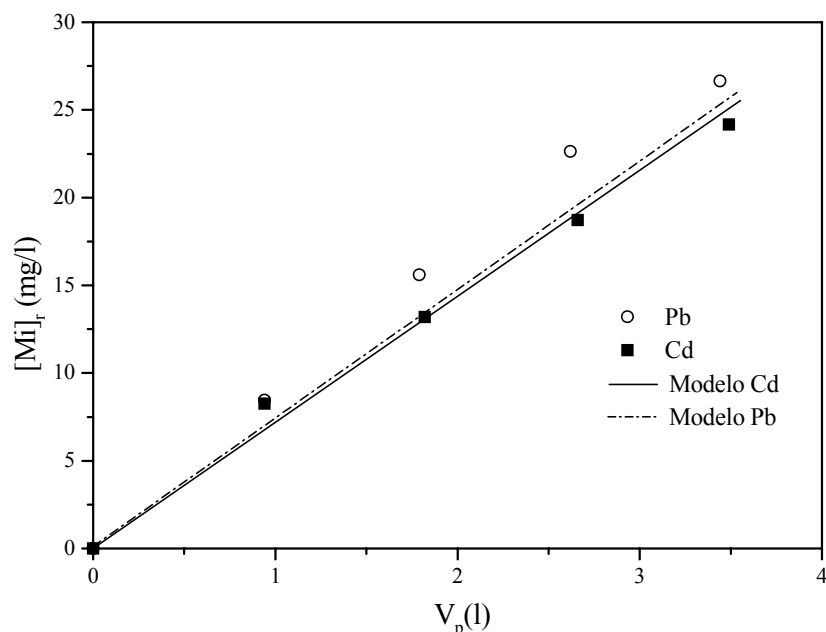


Figura 5.52. Variación de la concentración de los metales en el reactor con el volumen de permeado en la etapa de retención. $[L]_r=0,1\%$, $[Pb^{2+}]_a=[Cd^{2+}]_a=12,5\text{ mg/l}$, $0,15\text{ M NaNO}_3$, 50°C , $2,95\text{ m/s}$, $\text{pH } 5$, 5 bar .

Se observa un aumento de las concentraciones de ambos metales en el reactor debido a la elevada estabilidad de los complejos PAA-metal a pH 5, alcanzándose unas concentraciones finales de $23,5\text{ mg/l}$ para el cadmio y 27 mg/l para el plomo. El modelo reproduce razonablemente bien los resultados experimentales, si bien el factor de enriquecimiento real es mayor que el teórico en el caso del plomo. En el caso del cadmio la capacidad de retención real es ligeramente inferior a la teórica. Este hecho puede explicarse por dos motivos. Por un lado, en los experimentos se utiliza una relación molar de concentraciones de polímero y metal (R) algo inferior a la usada en las potenciometrías realizadas para determinar las constantes de formación de los complejos. Como se decía en el apartado 3.1, el descenso en R provoca un aumento de las constantes de formación de los complejos. Por ello, es muy probable que en el sistema real, el polímero tenga una afinidad algo mayor por los metales que la que se había medido, y que es la que se ha considerado para la elaboración de los modelos.

Este hecho se nota fundamentalmente en el caso del plomo. Por otro lado, la formación de los complejos entre PAA y cadmio está impedida en parte en el sistema real por la presencia del plomo, que forma complejos más estables con el polímero.

En la figura 5.53 se representan las concentraciones de los metales en la corriente permeado en función del volumen de permeado. Se observa un aumento de la concentración de cadmio en la corriente permeado debido a su menor afinidad por el PAA, mientras que la de plomo permanece prácticamente constante e igual a 0. El modelo reproduce bien los datos experimentales del plomo, mientras que da valores de concentración de cadmio en el permeado inferiores a los experimentales. Estos resultados son coherentes con los mostrados en la figura 5.52, donde se observaba que la presencia de plomo desfavorece ligeramente la formación del complejo de cadmio. Las dos consecuencias de este hecho son: menores concentraciones de cadmio en el rechazo que las teóricas (figura 5.52) y mayores concentraciones de cadmio en el permeado que las esperadas (figura 5.53).

Por último, en la figura 5.54 se representan los coeficientes de rechazo de cada uno de los metales en función del volumen de permeado. Se observan unos valores de R_{Mi} muy próximos a 1 para el plomo, mientras que para el cadmio este coeficiente es menor y disminuye algo al aumentar al volumen de permeado (tiempo de operación). El cadmio, al tener menor afinidad por el PAA que el plomo, se ve perjudicado en la competencia por los grupos carboxílicos del polímero, conforme van aumentando las concentraciones de ambos iones metálicos en el tanque de alimentación. Además, se ha de recordar que la concentración molar de cadmio (II) es, en cada momento, el doble que la concentración molar de plomo (II). El modelo reproduce razonablemente bien los valores de rechazos para ambos iones metálicos.

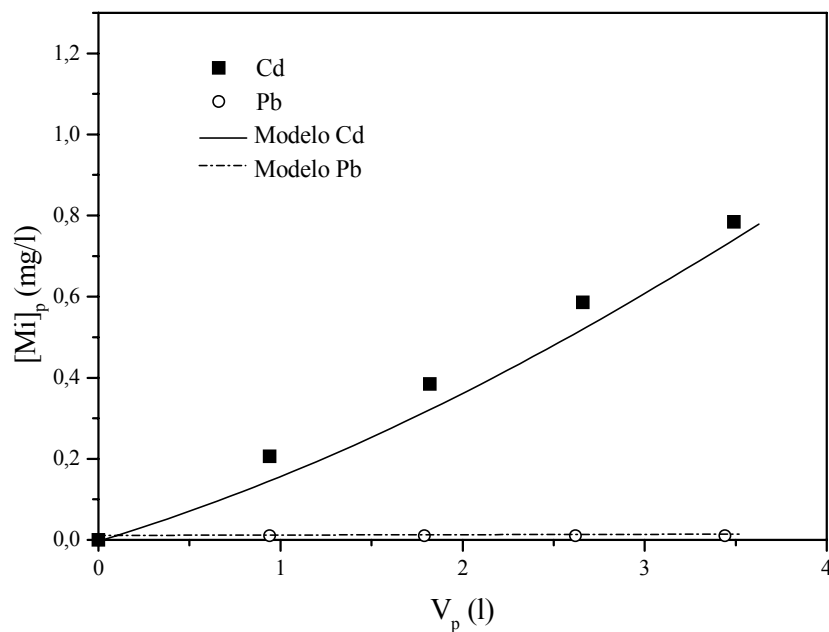


Figura 5.53. Variación de las concentraciones de metales en el permeado con el volumen de permeado en la etapa de retención. $[L]_r=0,1$ %, $[Pb]_a=[Cd]_a=12,5$ mg/l, pH=5, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

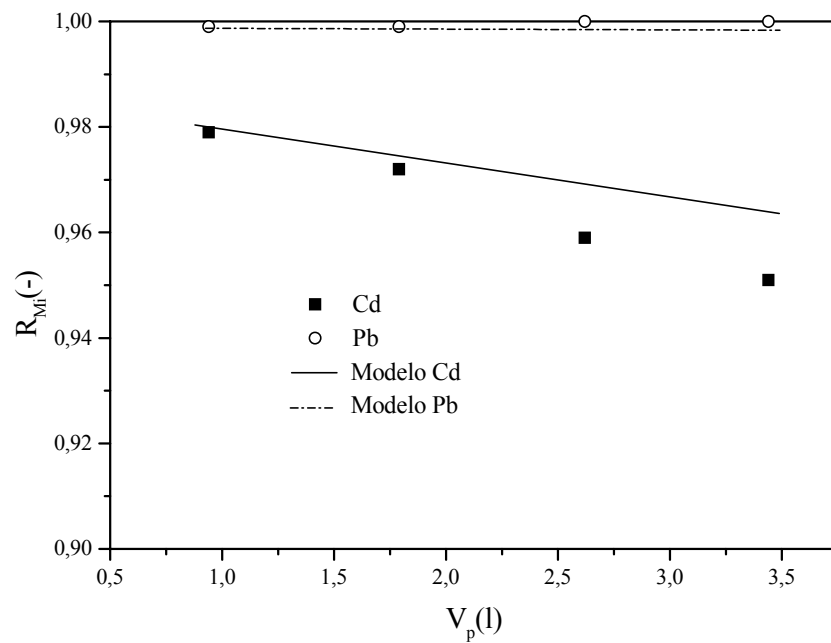


Figura 5.54. Variación de los coeficientes de rechazo de los metales con el volumen de permeado en la etapa de retención. $[L]_r=0,1$ %, $[Pb]_a=[Cd]_a=12,5$ mg/l, pH=5, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

ii) Etapa de recuperación del ion objetivo 1 y de separación de los metales

Una vez retenidos ambos metales en forma de complejos, se procedió a la recuperación de uno de ellos (cadmio), con la consiguiente separación de los dos metales. Para ello, la disolución obtenida en la etapa anterior, que contenía 27 y 23,5 mg/l de plomo y de cadmio, respectivamente, se acidificó hasta valores de pH 4 y 3,5 (valores optimizados con los experimentos previos). La disolución alimentada entonces al reactor fue una disolución ácida (también de pH 4 ó 3,5), con una fuerza iónica de 0,15 M de NaNO_3 .

El resto de las condiciones experimentales se mantuvieron constantes respecto de la etapa de retención de los metales, salvo que la duración de los experimentos se amplió a 8 horas para asegurar una eliminación casi total del cadmio.

Para ambos valores de pH, se observan flujos de permeado que van desde 220 a 160 $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$. Estos valores son inferiores a los obtenidos para pH 5, puesto que los valores de pH más ácidos favorecen el ensuciamiento de la membrana. La variación del flujo de permeado con el tiempo puede ajustarse a un modelo de ensuciamiento empírico, como en la etapa anterior:

$$J_{v,t}(\text{l/h}\cdot\text{m}^2) = 168,08 + 65,36 \cdot e^{-1,180 \cdot t(\text{h})} \quad [5.96]$$

En las figuras 5.55 y 5.56 se representa el porcentaje de retención de ambos metales en el reactor en función del volumen de permeado producido, para cada uno de los valores de pH ensayados.

Para ambos valores de pH se observa un descenso más acusado en el metal que tiene menor afinidad por el PAA, es decir, el cadmio. A su vez, para cada uno de los metales, el descenso es mayor para el menor valor de pH, debido a que la estabilidad de los complejos formados desciende por el menor grado de ionización de los grupos carboxílicos del polímero.

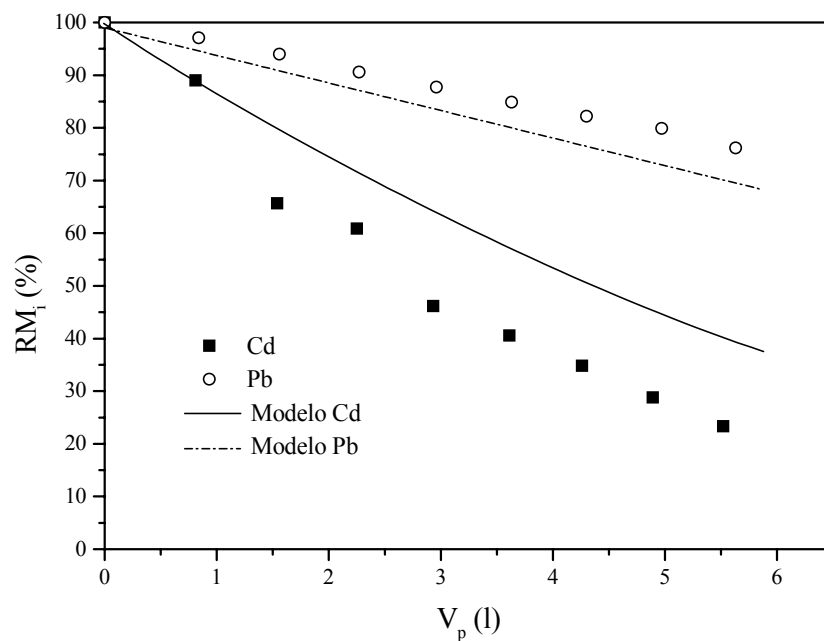


Figura 5.55. Porcentaje de metal retenido frente al volumen de permeado en la etapa de separación. $[L]_r=0,1$ %, pH=4, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

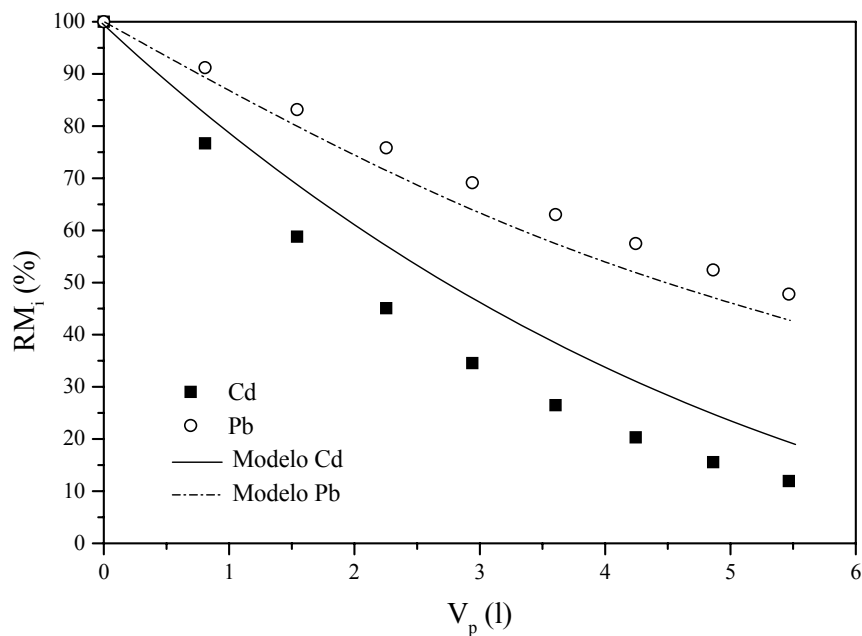


Figura 5.56. Porcentaje de metal retenido frente al volumen de permeado en la etapa de separación. $[L]_r=0,1$ %, pH=3,5, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

De este modo, a las 8 horas de trabajo sólo queda en el reactor, aproximadamente, entre un 15 % (para pH 3,5) y un 20 % (para pH 4) de la concentración inicial de cadmio, mientras que las concentraciones de plomo son todavía del 50 y del 90 %, respectivamente. Para pH = 4, la corriente permeado está enriquecida en cadmio con una relación másica aproximada de 3:1 respecto al plomo, y las concentraciones finales de cadmio y plomo en el reactor son 4,5 y 20,5 mg/l, respectivamente. Para pH = 3,5 la corriente permeado tiene una relación másica cadmio:plomo de 7:5 y las concentraciones finales en el reactor son 2,8 mg/l de cadmio y 12,9 mg/l de plomo. Se observa que no se consigue una separación selectiva de ambos metales, puesto que siempre queda algo del otro metal tanto en la corriente rechazo como en la corriente permeado.

Para los dos valores de pH se observa que el modelo reproduce mejor la evolución de las concentraciones del metal que forma complejos más estables con el PAA. Vuelve a apreciarse una subestimación para el caso del plomo, debida quizá a la variación de las constantes de formación para las concentraciones de polímero y metal utilizadas en los experimentos de ultrafiltración. En el caso del cadmio, se produce una sobreestimación en la retención del metal, que en la realidad presenta mayores dificultades para unirse con el PAA en presencia de los iones plomo.

En las figuras 5.57 y 5.58 se representan los coeficientes de rechazo de ambos metales respecto del volumen de permeado, así como los datos reproducidos por el modelo, para los dos valores de pH de operación. Se observa una buena correlación entre ambos, si bien para el caso del plomo, los rechazos reales son algo superiores a los teóricos.

A modo de conclusión para esta etapa, puede afirmarse que el sistema polímero-metal condiciona la viabilidad de la separación selectiva de los metales considerados. En este sentido, el parámetro más importante es la diferencia de afinidades de cada uno de los metales por el polímero utilizado. En el caso de los sistemas PAA-Cd y PAA-Pb, los valores de los logaritmos de las constantes de formación de complejos (β_{102}) a 50 °C, medidas a lo largo del apartado 5.1, fueron 5,7 y 6,3, respectivamente. La solución al problema de la separación selectiva podría consistir en la utilización de un polímero mucho más selectivo para la pareja de metales considerada. En bibliografía existen

numerosos trabajos basados en la síntesis de polímeros con una elevada selectividad por un ion metálico en concreto (Rether y Schuster, 2.003; Rivas y col., 2.003).

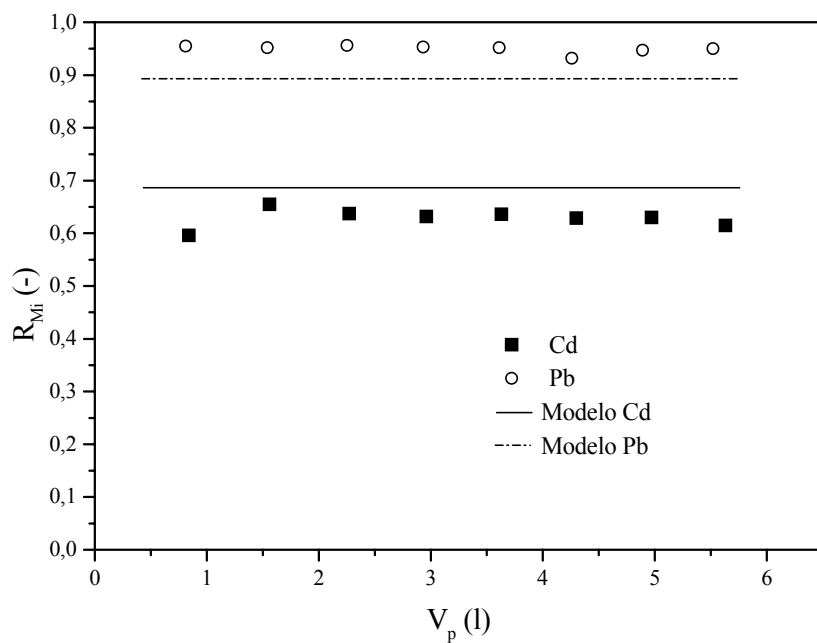


Figura 5.57. Coeficientes de rechazo de metal frente al volumen de permeado en la etapa de separación. $[L]_{r,0}=0,1\%$, pH=4, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

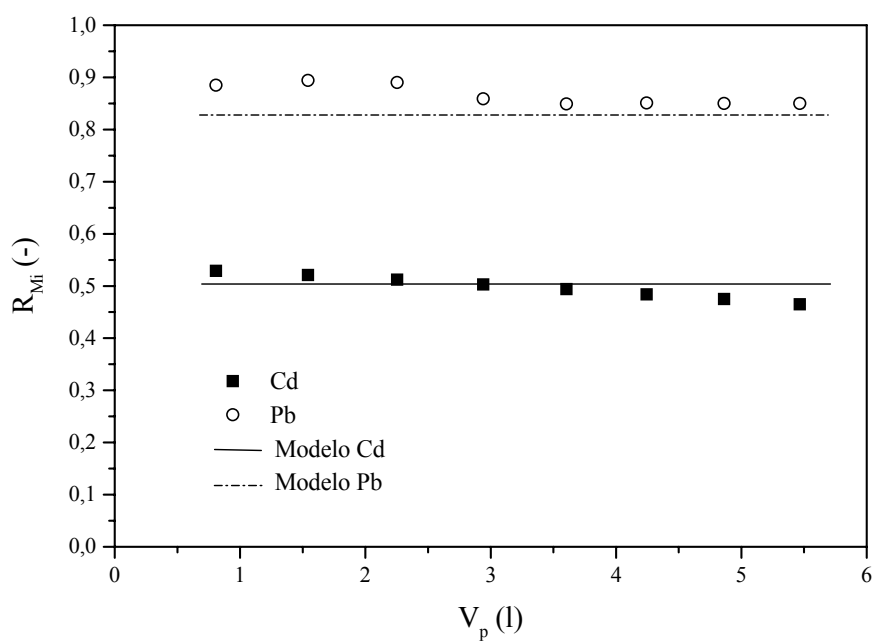


Figura 5.58. Coeficientes de rechazo de metal frente al volumen de permeado en la etapa de separación. $[L]_{r,0}=0,1\%$, pH=3,5, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

iii) Etapa de recuperación del ion objetivo 2 y de regeneración del polímero

Una vez realizada la separación de ambos metales, dentro del reactor se tenía una disolución con una concentración de plomo de 20,5 mg/l y una concentración de cadmio 4,5 mg/l, si la etapa previa había sido realizada a $\text{pH} = 4$. El siguiente paso consistió en acidificar el reactor hasta $\text{pH} 2$ y hacer llegar desde el tanque de alimentación una disolución ácida a este mismo pH , que permitiera la regeneración completa del polímero, por ruptura de todos los complejos. El resto de las condiciones experimentales fueron las mismas que en las etapas anteriores, con la salvedad de que el tiempo de operación fue de 5 horas.

Los flujos de permeado variaron desde 175 a 132 $\text{l/h}\cdot\text{m}^2$, teniendo el menor valor de todas las etapas, por estar trabajando al valor de pH más bajo. El descenso de estos flujos con el tiempo también puede ajustarse a un modelo de ensuciamiento empírico:

$$J_{v,t}(\text{l/h}\cdot\text{m}^2) = 133,68 + 41,78 \cdot e^{-1,212 \cdot t(\text{h})} \quad [5.97]$$

En la figura 5.59 se muestran los porcentajes de retención de metal frente al volumen de permeado para la etapa de regeneración del polímero. Para ambos metales, se observa un descenso del porcentaje de metal retenido en el reactor del 75 %. Puede observarse que los datos teóricos ajustan bastante bien con los experimentales, debido a que a este pH tan bajo predomina la ruptura de los complejos previamente formados.

Al contrario que para la etapa de separación, no se observa diferencia entre las pendientes de las representaciones para ambos metales, debido a que el complejo está totalmente disociado en ambos casos y la disminución de porcentaje de retención es únicamente función del flujo de permeado.

Por último, en la figura 5.60 se muestran los coeficientes de rechazo de ambos metales en función del volumen de permeado. Estos coeficientes son muy similares para los dos metales. Además, se observa que el modelo reproduce bien los resultados experimentales.

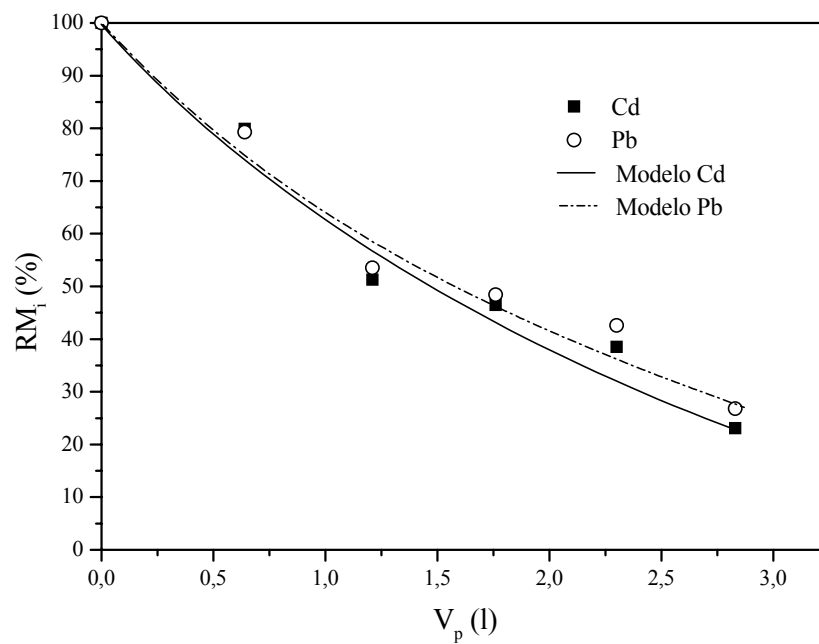


Figura 5.59. Porcentajes de retención de metal frente al volumen de permeado en la etapa de regeneración. $[L]_r=0,1$ %, pH=2, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

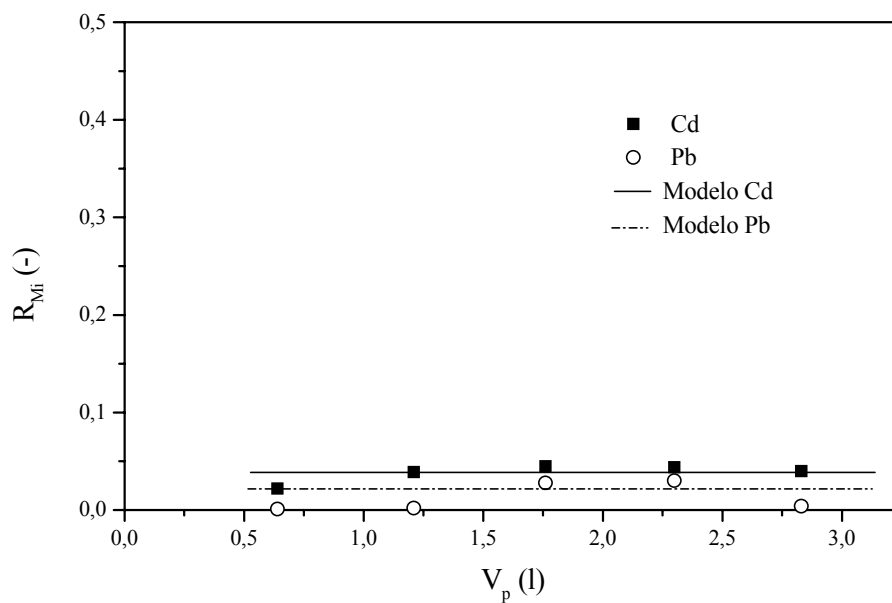


Figura 5.60. Coeficientes de rechazo de metal frente al volumen de permeado en la etapa de regeneración. $[L]_{r,0}=0,1$ %, pH=2, 50 °C, 5 bar, 2,95 m/s.

Como resultado de esta etapa, se obtuvo una corriente permeado enriquecida en plomo, con una proporción en peso de 5:1 respecto al cadmio. Aunque la regeneración del polímero no llegó a producirse en su totalidad, ésta se dio en mayor medida que la alcanzada en los experimentos con metales por separado, al haberse reducido el pH de regeneración. Las concentraciones finales que se alcanzaron en la corriente de polímero regenerado fueron de 1,2 mg/l para cadmio y 4,3 para plomo. Si se quisieran reducir estas concentraciones, se debería realizar esta etapa a un pH inferior a 2, pero existiría el riesgo de favorecer el ensuciamiento de la membrana, con el consiguiente descenso de los flujos de permeado.

5.4.4. Conclusiones

Las principales conclusiones obtenidas en la realización y modelización de los experimentos PSU en el modo semi-continuo han sido:

1. Se ha demostrado la viabilidad técnica de un proceso PSU en modo semi-continuo para la retención de iones cadmio (II) y plomo (II) presentes en una disolución acuosa, utilizando ácido poliacrílico como polímero soluble en agua. Durante la etapa de retención, se obtienen corrientes permeado que cumplen las concentraciones de vertido directo impuestas por la legislación ($< 0,5$ mg/l). Las condiciones seleccionadas fueron: pH = 5, concentración de polímero = 0,1 % en peso, fuerza iónica = 0,15 M en NaNO_3 , presión transmembranal = 4 bares, temperatura = 50 °C, velocidad tangencial = 2 m/s y razón de carga = 25 mg metal/g PAA.

2. Es viable regenerar casi en su totalidad el polímero utilizado en la etapa de retención, mediante acidificación de la corriente obtenida anteriormente y aplicando un nuevo proceso de ultrafiltración. En esta etapa el pH de operación seleccionado fue de 3, siendo el resto de condiciones idénticas a las de la etapa anterior.

3. En el caso de mezclas de cadmio (II) y plomo (II) no es posible una separación selectiva de ambos metales utilizando ácido poliacrílico, consiguiéndose tan sólo el enriquecimiento en uno de los metales de las diferentes corrientes del proceso.

Esta circunstancia es debida a que la diferencia en las constantes globales de formación de los complejos PAA-Cd y PAA-Pb no es lo suficientemente grande (los logaritmos de β_{102} son 5,7 y 6,3, respectivamente).

4. La principal diferencia observada entre los experimentos con un único metal y los realizados con mezclas binarias es el descenso en los coeficientes de rechazo para el cadmio en presencia de plomo. Este hecho se puede explicar dada la menor afinidad del cadmio por el PAA, que le desfavorece en su competencia con el plomo por los grupos funcionales del polímero.

5. Se ha elaborado y validado un modelo que permite simular las diferentes etapas de las que consta este proceso (con uno o dos metales), pudiéndose reproducir las evoluciones de las concentraciones de metales en las diferentes corrientes y los valores de determinados parámetros de diseño. La etapa de regeneración del polímero es, en todos los casos, la que determina el área de membrana requerida, puesto que en ella se dan los menores flujos de permeado.

5.4.5. Bibliografía

- Akita, S.; Castillo, L. P.; Nii, S.; Takahashi, K.; Takeuchi, H., *Separation of Co(II)/Ni(II) via micellar-enhanced ultrafiltration using organophosphorous acid extractant solubilized by non-ionic surfactant*, J. Membrane Sci. 162 (1.999) 111-117.
- Baticle, P.; Kiefer, C.; Lakhchaf, N.; Leclerc, O.; Persin, M.; Sarrazin, J., *Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation-ultrafiltration-electrolysis*, Sep. Purif. Technol. 18 (2.000) 195-207.
- Cañizares, P.; Camarillo, R.; Linares, J. J.; Pérez, Á., *A semi-continuous laboratory-scale process for the recovery of cadmium from industrial effluents by means of Polymer Enhanced Ultrafiltration*, 4th European Congress in Chemical Engineering. Granada (2.003).

- Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Linares, J. J., *A semi-continuous laboratory-scale polymer enhanced ultrafiltration process for the recovery of cadmium and lead from aqueous effluents*, J. Membrane Sci. 240(1-2) (2.004) 197-209.
- Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; Mazarro, R.; Villajos, M. T., *Selective separation of cadmium and lead from synthetic effluents by means of a semi-continuous laboratory-scale polymer enhanced ultrafiltration plant*, Congreso Europeo de Membranas Euromembrane 2004. Hamburgo (Alemania) (2.004).
- Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 253(1-2) (2.005) 149-163.
- Chaufer, B.; Deretani, A., *Removal of metal ions by complexation-ultrafiltration using water-soluble macromolecules: perspective of application to wastewater treatment*, Nuclear and Chemical Waste Management 8 (1.988) 175-187.
- Cheryan, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Inc. (1.998).
- Choe, T. B.; Masse, P.; Verdier, A.; Clifton, M. J., *Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solutions: polyacrylic acid and bovine serum albumin*, J. Membrane Sci. 26 (1.986) 17-30.
- Geckeler, K.; Lange, G.; Eberhardt, H.; Bayer, E., *Preparation and application of water-soluble polymer-metal complexes*, Pure Appl. Chem. 52 (1.980) 1.883-1.905.
- Golovanov, V. I.; Shkinev, V. M.; Spivakov, B. Ya.; Geckeler, K. E.; Bayer, E., *Mathematical description of metal retention with water-soluble polymers during membrane filtration*, Sep. Sci. Technol. 28 (1.993) 1.887-1.898.
- Korus, I.; Bodzek, M.; Loska, K., *Removal of zinc and nickel ions from aqueous solutions by means of the hybrid complexation-ultrafiltration process*, Sep. Purif. Technol. 17 (1.999) 111-116.
- Masse, P.; Choe, T. B.; Verdier, A., *Separation of Cu(II)-Ni(II) by a complexation-ultrafiltration method*, Annali di Chimica 77 (1.987) 925-943.
- Müslehiddinoglu, J.; Uludağ, Y.; Özbelge, H. Ö., Yilmaz, L., *Effect of operating parameters on selective separations of heavy metals from binary mixtures via polymer enhanced ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 140 (1.998) 251-266.

- Rether, A.; Schuster, M., *Selective separation and recovery of heavy metal ions using water-soluble N-benzoylthiourea modified PAMAM polymers*, Reactive & Functional Polymers 57(1) (2.003) 13-21.
- Rivas, B.L.; Pereira, E.D.; Moreno-Villoslada, I., *Water-soluble polymer-metal ion interactions*. Prog. Polym. Sci. 28 (2.003) 173.
- Smith, B. F.; Robison, T. W.; Cournoyer, M. E.; Wilson, K.; Sauer, N. N.; Lu, M. T., *Polymer filtration: a new technology for selective metals recovery*, 52nd Purdue Industrial Waste Conference Proceedings (1.997) 559-573.
- Strathmann, H., *Selective removal of heavy metals ions from aqueous solutions by diafiltration of macromolecular complexes*, Sep. Sci. Technol. 15 (1.980) 1135-1152.
- Volchek, K.; Krentsel, E.; Zhilin, Yu.; Shtereva, G.; Dytnersky, Yu., *Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals*, J. Membrane Sci. 79 (1.993) 253-272.

Legislación:

- *Directiva 76/464/CEE sobre contaminantes peligrosos para el medio acuático*, DOCE L 129 de 18 de mayo de 1.976.
- *Directiva 83/513/CEE sobre vertidos de cadmio*, DOCE L 291 de 28 de octubre de 1.983.

5.5. Proceso de ultrafiltración a escala planta piloto

5.5. PROCESO DE ULTRAFILTRACIÓN A ESCALA PLANTA PILOTO

5.5.1. Generalidades

Para el diseño de un proceso de membranas a escala piloto o industrial es necesario tener en cuenta una serie de factores específicos, que dependen del sector industrial donde debe aplicarse dicho proceso.

En el caso de los tratamientos de aguas residuales industriales, el factor más importante es el establecimiento de las especificaciones de calidad que debe cumplir el vertido final.

Con el fin de obtener los datos de diseño del proceso para una aplicación industrial, se necesitan realizar ensayos a escala de laboratorio y de planta piloto. Estos ensayos deben ser realizados con membranas cuya estructura y configuración modular sean similares a las que se pretenden utilizar en el proceso real. Los aspectos geométricos son los más importantes. La clave para conseguir que los sistemas a pequeña y a gran escala sean semejantes es usar una técnica de cambio de escala apropiada, como, por ejemplo, el **cambio de escala lineal** (Cheryan, 1.998).

Éste se basa en la semejanza entre los módulos, las membranas (geometría y tamaño de poro) y las condiciones operativas (caudal de alimentación, presiones de las corrientes permeado y rechazo, temperatura) para dos procesos a diferente escala. El cambio de escala lineal utiliza diferentes módulos del mismo tipo dispuestos en paralelo, lo que permite aumentar la capacidad de la planta sin alterar significativamente las condiciones operativas y el rendimiento.

La tabla 5.50 presenta las dimensiones clave que deben ser mantenidas constantes durante el cambio de escala, para los principales tipos de módulos existentes.

Tabla 5.50. Dimensiones clave que deben ser mantenidas durante el cambio de escala.

Tipo de módulo	Dimensiones clave		
Espiral	Longitud del módulo	Diámetro del módulo	Geometría del espaciador
Fibra hueca	Diámetro de la fibra	Longitud del haz	Diámetro del haz
Tubular	Diámetro del tubo	Longitud del tubo	
Placa y marco	Diámetro hidráulico del canal de flujo	Longitud de la trayectoria del flujo	

Sin embargo, la cantidad de patentes registradas (Smith y col., 1.999; Smith y col., 2.002; Dilorio y col., 2.003) y el número de experiencias realizadas a escala de planta piloto (Baticle y col., 2.000, Gallo y col., 2.003) todavía es poco significativo. Los trabajos existentes aseguran que es posible obtener similares flujos de permeado en dos instalaciones que posean membranas semejantes con una relación de áreas 80:1, si se mantienen constantes los demás parámetros críticos de operación (Ball, 2.000).

Ya se ha explicado anteriormente que, en el caso de la ultrafiltración en flujo cruzado, existen dos corrientes de salida del módulo (rechazo y permeado), que se obtienen de la corriente alimento. Tradicionalmente, en los procesos de cambio de escala, se han mantenido constantes las velocidades de la corriente alimento y de la corriente permeado. Sin embargo, la velocidad de la corriente rechazo puede no ser constante, debido a que, en muchas ocasiones, la oferta de módulos comerciales obliga a un aumento en la longitud de la membrana en los procesos a gran escala (Van Reis y col., 1.997). Este aumento de la longitud de las membranas puede causar una disminución de los flujos de permeado de la planta piloto respecto de la de laboratorio, debido a la pérdida de presión por rozamiento y al aumento en la concentración del soluto que experimenta la corriente alimento a lo largo de la membrana. De todos modos, en el caso de los módulos tubulares, el diámetro de los tubos es más importante que su longitud, puesto que estas pérdidas de presión a lo largo de la membrana no suelen ser elevadas (Cheryan, 1.998).

5.5.2. Objetivos y planificación de experimentos

Dentro del objetivo general de este trabajo, en este apartado se aborda el desarrollo del proceso PSU a escala piloto, y concretamente, el estudio de la viabilidad

técnica y económica del proceso de recuperación de iones cadmio (II), utilizando un polímero de uso industrial: Colloid 208.

Por este motivo, se utilizó una instalación de escala piloto, configurada en lazo cerrado, que cuenta con 7 membranas tubulares de óxido de zirconio, de 6 mm de diámetro interno y 1,2 m de longitud, dispuestas en paralelo. Estas membranas tienen un MWCO de 10.000 Da y un área total de filtración de $0,168 \text{ m}^2$, es decir, 42 veces el área de las membranas utilizadas a escala de laboratorio. Puede observarse que se ha mantenido una dimensión clave (diámetro de la membrana). En relación a la longitud de la membrana, ésta se ha aumentado hasta un valor que es semejante al de los módulos que se emplean a nivel industrial.

Como se explicaba en el apartado 4.1.4, en la configuración en lazo cerrado se instalan dos bombas (de alimentación y de circulación). Esta configuración se utiliza, habitualmente, en instalaciones de planta piloto e industriales porque permite ahorrar energía de bombeo, al aprovechar la presión que ya tiene la corriente rechazo a la salida del módulo. El lazo cerrado es tanto más rentable cuanto mayor sea la relación entre los caudales de recirculación y el de alimentación (Cheryan, 1.998).

El hecho de haber cambiado la longitud de la membrana (desde 20 a 120 cm) y la configuración del sistema (lazo abierto por lazo cerrado), motivó la realización de una serie de experimentos previos a reflujo total. La finalidad de los mismos fue optimizar las condiciones hidrodinámicas de las nuevas membranas. En los ensayos se utilizó agua osmotizada, disoluciones de nitrato sódico, efluentes sintéticos de cadmio (II) y disoluciones acuosas de Colloid 208. El resto de las condiciones experimentales se muestran en la tabla 5.51, habiéndose establecido la mayor parte de ellas a lo largo de los experimentos realizados a escala laboratorio.

En segundo lugar, se realizaron experimentos, en el modo discontinuo, con disoluciones de Colloid 208, con el fin de analizar los fenómenos que pueden limitar el flujo de permeado: ensuciamiento y polarización por concentración. Las condiciones operativas de estos experimentos se muestran en la tabla 5.52.

A continuación, en la tabla 5.53, se muestran las condiciones experimentales de los ensayos realizados con el fin de evaluar la viabilidad técnica y económica del proceso PSU a escala piloto. Se utilizaron disoluciones acuosas de Colloid en la recuperación de los iones cadmio (II), con el fin de mejorar la economía del proceso. Por un lado, se utilizó un polímero de uso industrial y bajo coste (2 €/kg), y por el otro, se recuperó el ion metálico más valioso y contaminante de los cuatro ensayados a lo largo de esta investigación.

Por último, se realizó un estudio preliminar de costes para un proceso PSU a escala industrial que permitiera la retención de iones cadmio (II) con Colloid, en las condiciones utilizadas a escala planta piloto, pero en el modo de operación semi-continuo.

Tabla 5.51. Experimentos de ultrafiltración a recirculación total a escala piloto.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)
PP-01	Agua osmotiz.	-	0	7	2,95	50	1-5
PP-02	NaNO ₃	0,15 M	0,15	7	2,95	50	1-5
PP-03	Cd (II)	25 ppm	0	6,5	2,95	50	1-5
PP-04	Cd (II)	25 ppm	0,15	6,5	2,95	50	1-5
PP-05	Colloid	0,5 %	0	6,5	2,95	50	1-5
PP-06	Colloid	0,5 %	0,15	6,5	2,95	50	1-5
PP-07	Colloid	0,5 %	0,15	2,1	2,95	50	1-5
PP-08	Colloid	2 %	0,15	6,5	2,95	50	1-5

Tabla 5.52. Experimentos de ultrafiltración de polímero en modo discontinuo a escala piloto.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)
PP-09	Colloid	0,5 %	0,15	6,5	2,95	50	4
PP-10	Colloid	0,5 %	0,15	2,1	2,95	50	4

Tabla 5.53. Experimentos de ultrafiltración de complejo macromolecular en modo discontinuo a escala piloto.

Ensayo n°	Solutos	Conc.	[NaNO ₃] (M)	pH	v (m/s)	T (°C)	ΔP (bar)
PP-11	Colloid Cd (II)	0,5 % 25 ppm	0,15	2	2,95	50	4
PP-12	Colloid Cd (II)	0,5 % 25 ppm	0,15	3	2,95	50	4
PP-13	Colloid Cd (II)	0,5 % 25 ppm	0,15	4	2,95	50	4
PP-14	Colloid Cd (II)	0,5 % 25 ppm	0,15	5	2,95	50	4
PP-15	Colloid Cd (II)	0,5 % 25 ppm	0,15	6	2,95	50	4

5.5.3. Discusión de resultados

5.5.3.1. Estudio de las condiciones hidrodinámicas de la membrana

i) Disolvente puro

En primer lugar, se realizaron experimentos a recirculación total con agua osmotizada, en los que se fue variando la presión transmembranal. Las condiciones de operación fueron una temperatura de 50 °C y un caudal de alimentación de 2.100 l/h, equivalente a una velocidad tangencial de 2,95 m/s en cada membrana.

En la figura 5.61 se muestran los flujos de permeado frente a la presión transmembranal para las membranas recién instaladas y una vez que éstas se lavaron por primera vez, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 4.4.6.

Se puede observar que se cumple la ecuación de Kozeny-Carman (ecuación [2.7]), es decir, que los flujos de permeado de disolvente son directamente proporcionales a la presión transmembranal. Se obtiene una permeabilidad (pendiente) de 64,07 l/(h·m²·bar) para las membranas recién instaladas, que es la máxima que tendrán a lo largo de toda su vida útil. Una vez que se han utilizado en un experimento con una disolución de Colloid 208 y después de haber hecho el primero de los lavados, las membranas presentan una permeabilidad de 59,98 l/(h·m²·bar).

Como se comentó para la instalación a escala de laboratorio, es en este primer contacto entre soluto y membranas, y posterior lavado, cuando tiene lugar la máxima pérdida de permeabilidad. En los sucesivos procesos de ultrafiltración y lavado, la permeabilidad de las membranas desciende de manera poco acusada. Durante toda la investigación, no ha sido necesario sustituir las membranas originales por otras nuevas, al haber permanecido los flujos de permeado con agua a 4 bares y 25 °C dentro del margen de seguridad propuesto por el fabricante.

El valor de la permeabilidad obtenido tras el primer lavado puede compararse con el que se obtenía para la membrana tubular cerámica de laboratorio a la misma temperatura y tras el primer lavado. Esta permeabilidad tenía un valor de 61,37 l/(h·m²·bar), como se observaba en la figura 5.14. Puede afirmarse que, al conservarse tanto el diámetro interno como el MWCO entre las membranas tubulares utilizadas en ambas instalaciones, se cumplen las condiciones para realizar un cambio de escala lineal del proceso. De hecho, los dos tipos de membranas utilizadas son las que recomienda el fabricante (Rhodia-Orelis) para abordar el cambio de escala. También puede comprobarse que, a pesar de haber utilizado membranas de mayor longitud que las de laboratorio, la pérdida de presión a lo largo de las mismas no es muy elevada, y los flujos de permeado obtenidos en ambas instalaciones son prácticamente idénticos.

ii) Disoluciones de nitrato sódico

A continuación, se estudió la variación del flujo de permeado de una disolución de NaNO₃ de concentración 0,15 M con la presión transmembranal. La temperatura fue de 50 °C y el caudal de alimentación de 2.100 l/h (velocidad 2,95 m/s).

En la figura 5.62, se muestran los resultados obtenidos, tanto en este experimento como en ausencia de fuerza iónica. Al igual que ocurría en las instalaciones de laboratorio, se observa que la presencia de microsolutos no afecta a las propiedades de la disolución, dentro del intervalo de concentraciones ensayado. Además, se midió la concentración de iones nitrato en las corrientes permeado y rechazo mediante espectrofotometría ultravioleta-visible, comprobándose que ésta es

semejante en ambas corrientes, y descartándose, por tanto, el rechazo de estos microsolutos.

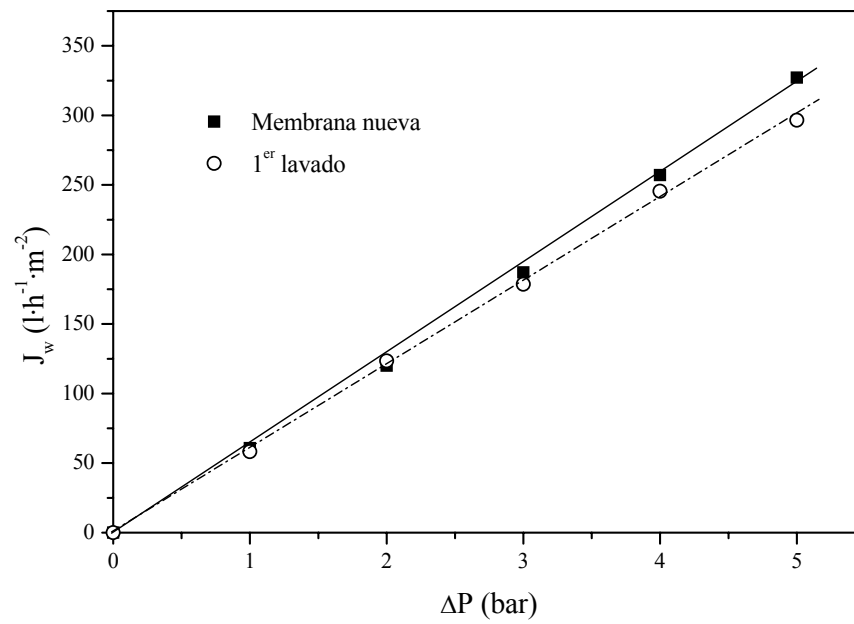


Figura 5.61. Variación del flujo de permeado de agua frente a la presión transmembranal, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2,95\text{ m/s}$.

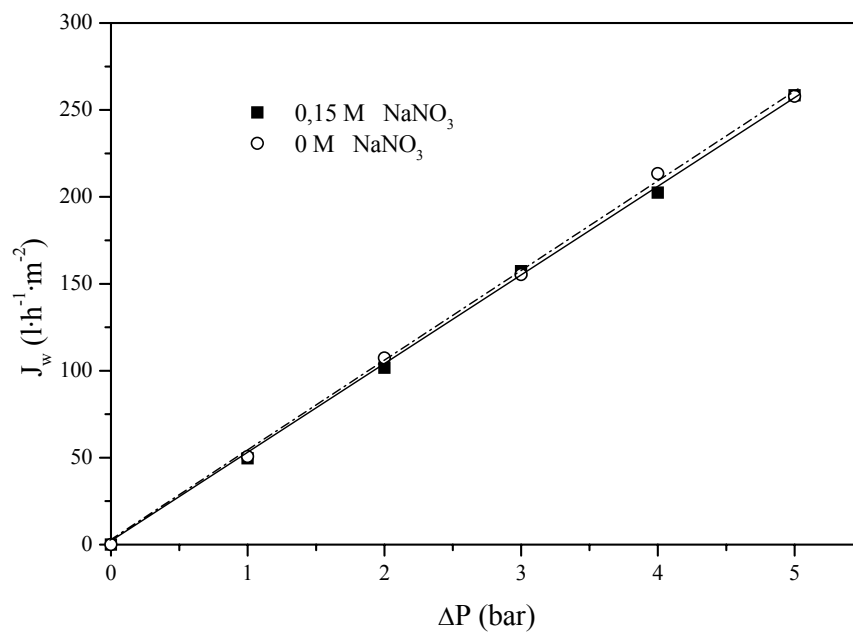


Figura 5.62. Variación del flujo de permeado de agua frente a la presión transmembranal, en ausencia y presencia de fuerza iónica, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $2,95\text{ m/s}$.

iii) Disoluciones de cadmio

A continuación, se realizaron experimentos con efluentes sintéticos de sal de cadmio (II), con una concentración de 25 ppm, analizándose tanto el flujo de permeado como el coeficiente de rechazo de metal, en ausencia y presencia de fuerza iónica (0,15 M en NaNO_3). El resto de las condiciones experimentales fueron las mismas que las impuestas en los dos apartados anteriores, y que se establecieron en experimentos de laboratorio. En las figuras 5.63 y 5.64 se representa la variación de estas dos variables con la presión transmembranal.

Se observa, de nuevo, que la presencia de nitrato de cadmio no afecta a los flujos de permeado de disolvente puro, tanto si a la disolución se le añade o no nitrato sódico. La presencia de los microsolutos no varía las propiedades físicas del disolvente puro.

En el caso de los coeficientes de rechazo de cadmio, puede observarse que éstos son muy bajos (inferiores a 0,08), tanto en ausencia como en presencia de nitrato sódico. Puede concluirse que las membranas de ultrafiltración no rechazan iones cadmio (II) en las condiciones experimentales ensayadas. Si el pH de la disolución fuese ligeramente básico, tendría lugar la formación de hidróxidos insolubles, lo que conduciría a un mayor rechazo del ion metálico por parte de la membrana.

Además, se observa que los rechazos en presencia de nitrato de sodio son algo inferiores a los obtenidos en ausencia de fuerza iónica. Este hecho se relaciona con fenómenos de apantallamiento de cargas, que se producen en presencia de fuerza iónica, y que evitan las posibles repulsiones electrostáticas entre la membrana y los iones cadmio (II). Todos estos fenómenos relacionados con los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal se daban también en las membranas de laboratorio, y fueron explicados con anterioridad.

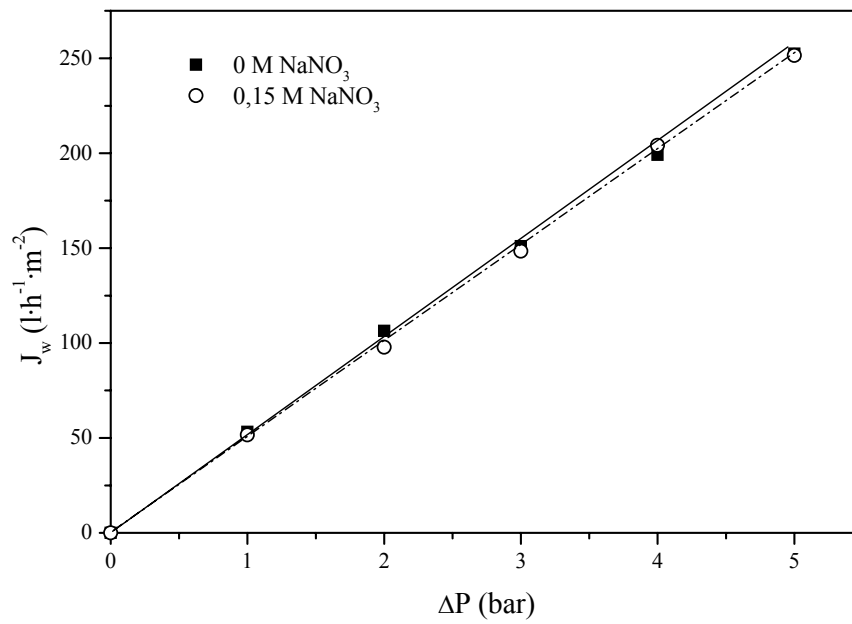


Figura 5.63. Variación del flujo de permeado de disoluciones de cadmio frente a la presión transmembranal, en ausencia y presencia de fuerza iónica, $[\text{Cd}]=25$ ppm, $T=50$ °C, $v = 2,95$ m/s.

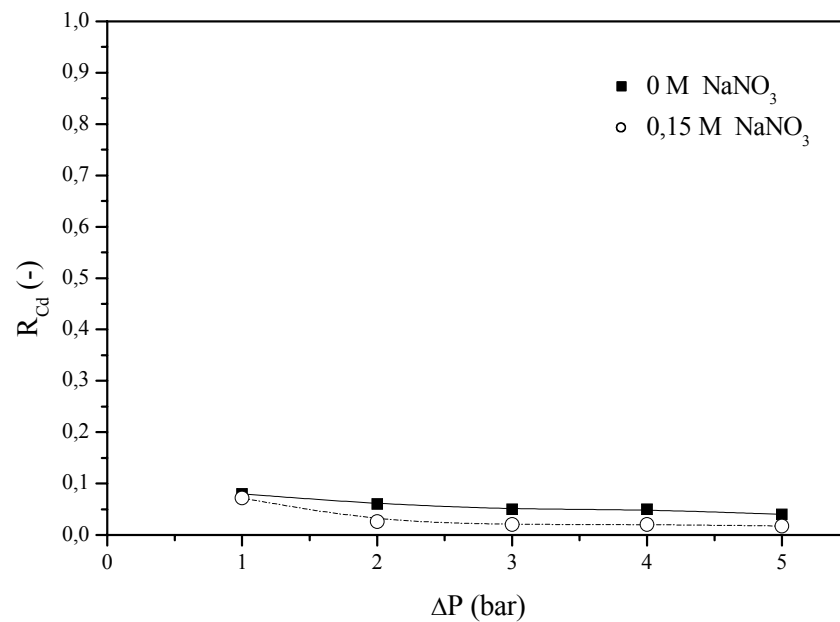


Figura 5.64. Variación de los coeficientes de rechazo de cadmio frente a la presión transmembranal, en ausencia y presencia de fuerza iónica, $[\text{Cd}]=25$ ppm, $T=50$ °C, $v = 2,95$ m/s.

iv) Disoluciones de Colloid 208

Por último, se realizaron experimentos con disoluciones de Colloid 208. Este polímero de grado industrial, utilizado originalmente como componente antiincrustante en la fabricación de detergentes, contiene en su formulación un 43 % en peso de ácido poliacrílico de peso molecular 50.000 g/mol, parcialmente neutralizado como poliacrilato sódico.

El Colloid 208 ya se había usado en los experimentos a escala de laboratorio como sustituto del poliacrilato sódico para retener cobre, con el objeto de mejorar la economía del proceso. El PAASS de las disoluciones de grado analítico tiene un precio de 161 €/kg, mientras que en el caso del Colloid 208, este precio es de 2 €/kg.

En los experimentos del apartado 5.5.3.3, se evaluará la viabilidad técnica del Colloid 208 para la recuperación de iones cadmio (II). Su aplicación a escala piloto es especialmente interesante, puesto que en cada experimento se consumen del orden de 0,5 kg de PAASS.

En primer lugar, fue necesario estudiar el comportamiento hidrodinámico de las disoluciones acuosas de este polímero en las membranas de escala piloto, para compararlo con el que tenía en las membranas de laboratorio.

En las figuras 5.65 y 5.66, se presentan los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero frente a la presión transmembranal, para disoluciones de concentración 0,5 % en peso de Colloid, un valor de pH de 6,5, en presencia y ausencia de fuerza iónica, a temperatura 50 °C y con una velocidad de alimentación de 2,95 m/s. En el caso de los flujos de permeado, también se muestra, a título comparativo, el flujo de permeado de disolvente puro en las mismas condiciones de operación.

Puede apreciarse que la presencia de polímero modifica sustancialmente las propiedades físicas de la disolución, haciendo descender notablemente los flujos de permeado respecto del disolvente puro. La permeabilidad de la membrana, en este caso, tiene un valor de $40,03 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$. Este descenso en los flujos de permeado se debe

al aumento de la viscosidad de la disolución alimento y al desarrollo de un ligero fenómeno de ensuciamiento. También se observa que no existe polarización por concentración en las condiciones de operación ensayadas, puesto que se siguen obteniendo líneas rectas en las representaciones flujo de permeado frente a presión transmembranal. Se comprueba que las condiciones de operación establecidas a escala de laboratorio siguen siendo adecuadas para evitar el fenómeno de polarización a escala piloto (Cañizares y col., Glasgow 2.005).

Si se comparan estos valores de flujos de permeado con los obtenidos en las instalaciones de laboratorio con PAASS y Colloid 208, para similares concentraciones y condiciones de turbulencia, se observa que todos ellos son del mismo orden. Así, en todos los casos (figuras 5.21, 5.25 y 5.65), se obtienen flujos de permeado próximos a $140\text{-}160\text{ l/hm}^2$ para una presión transmembranal de 4 bares.

Se ha de tener en cuenta que todas las membranas se polarizan, en mayor o en menor grado, porque siempre se forma una capa límite estacionaria próxima a la pared interna de la membrana y porque en el proceso de separación siempre hay algún soluto que, al ser rechazado por la membrana, aumenta su concentración dentro de esta capa límite. Cuando una membrana se polariza muy poco, es bastante difícil obtener experimentalmente coeficientes de transferencia de materia, y concentraciones de polarización, como se comprobó a escala de laboratorio en el apartado 5.3. Muchos investigadores incluso desaprueban el intento cuando se ensaya un modelo difusional basado en la ley de Fick, como ocurre con el modelo de la capa límite estacionaria (ecuación [5.34]). No obstante, nada impide que dicho coeficiente pueda estimarse mediante ecuaciones empíricas basadas en el análisis dimensional (ecuación [5.35]). En este caso, se considerará la transferencia de materia en cada una de las membranas que componen el módulo.

En la ecuación [5.35], los parámetros a , b , c y β (régimen turbulento y geometría tubular) tomaron los valores: $a = 0,80$; $b = 0,33$; $c = 0$ y $\beta = 0,023$. El diámetro hidráulico d_h , por tratarse de un módulo de membrana tubular, coincidía con el diámetro interno de la membrana, $6 \cdot 10^{-3}$ m. El coeficiente de difusión se calculó a partir de la ecuación [5.37], teniendo en cuenta que el peso molecular del polímero es 50.000 g/mol, y la viscosidad de la disolución alimento es 0,54 cP, a 50 °C. De este modo, se

obtuvo un valor para el coeficiente de difusión del ácido poliacrílico de $1,355 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, a 50°C . La densidad de la disolución alimento era de 988 kg/m^3 , y el caudal de alimentación en estos experimentos era de 300 l/h (equivalente a una velocidad tangencial de $2,95 \text{ m/s}$).

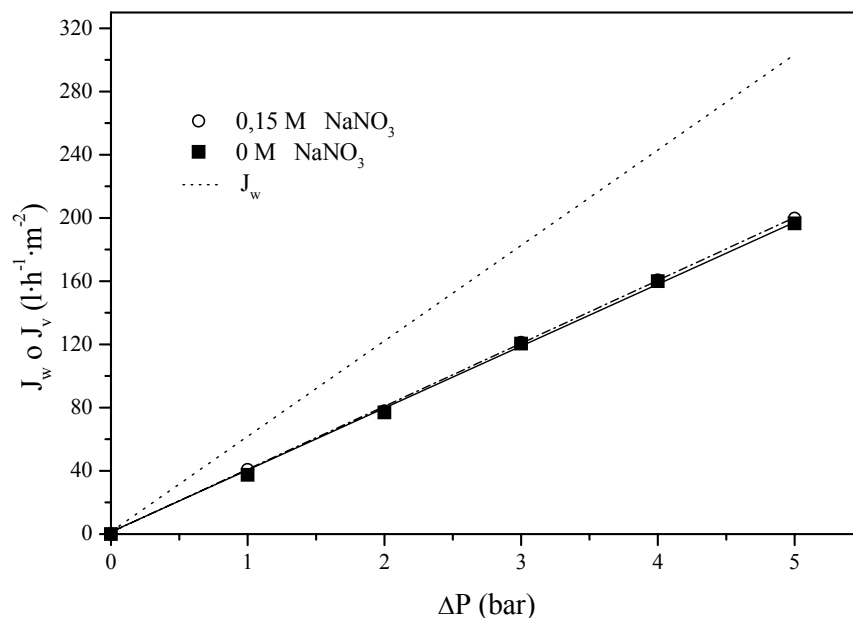


Figura 5.65. Variación del flujo de permeado de disoluciones Colloid 208 al 0,5 % en peso frente a la presión transmembranal, $\text{pH}=6,5$, en ausencia y presencia de fuerza iónica, $T=50^\circ\text{C}$, $v = 2,95 \text{ m/s}$.

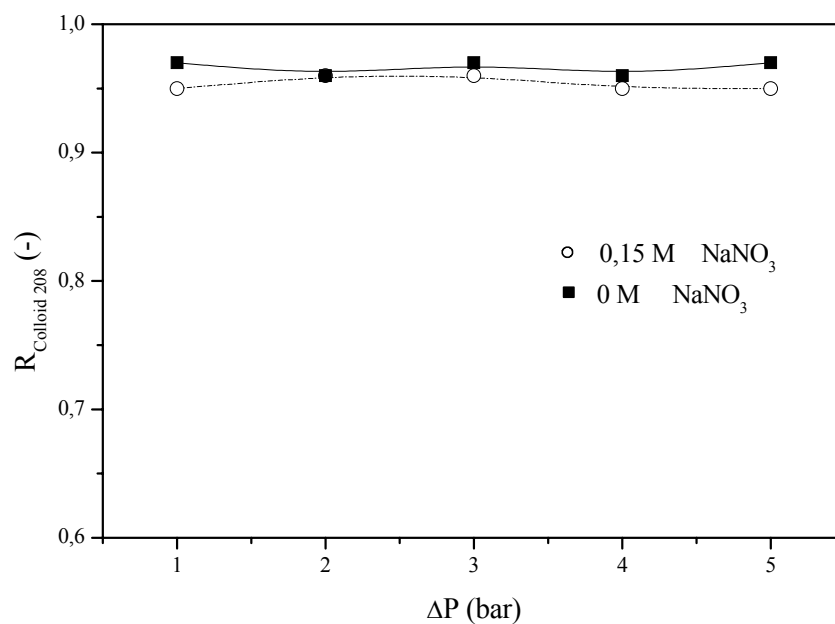


Figura 5.66. Variación de los coeficientes de rechazo de Colloid 208 frente a la presión transmembranal, en ausencia y presencia de fuerza iónica, $[\text{Colloid 208}]=0,5 \%$, $\text{pH}=6,5$, $T=50^\circ\text{C}$, $v = 2,95 \text{ m/s}$.

Al sustituir los datos en la ecuación [5.35], se obtuvieron los valores de los números adimensionales y del coeficiente de transferencia de materia que se muestran en la tabla 5.54.

Tabla 5.54. Valor del coeficiente de transferencia de materia en la planta piloto con Colloid 208.

Re	Sc	Sh	k (m/s) x 10⁶	k (m/s) x 10⁶ (Tabla 5.41)
32.355	4.034	1.444	32,61	23,11

En la última columna de la tabla 5.54 se muestra también, a título comparativo, el valor del coeficiente de transferencia calculado en la instalación de laboratorio con una disolución de ácido poliacrílico (PAA) de peso molecular 250.000 g/mol. Puede observarse que este valor es bastante inferior al obtenido para el sistema de planta piloto con Colloid 208. Aunque las condiciones operativas (temperatura, velocidad tangencial y diámetro hidráulico de la membrana) en las instalaciones a escala de laboratorio y planta piloto son idénticas, el coeficiente de transferencia de materia estimado para el Colloid 208 es un 40 % superior al PAA, debido al menor peso molecular del primero. Este elevado valor del coeficiente de transferencia de materia demuestra, una vez más, que la polarización por concentración sigue sin darse de manera importante en la instalación a escala piloto.

Por otro lado, puede apreciarse que la presencia de nitrato sódico no afecta de manera apreciable a los flujos de permeado, al igual que ocurría durante la experimentación a escala de laboratorio.

Respecto a los coeficientes de rechazo de polímero, en primer lugar debe indicarse que son próximos a 1 y que, concretamente, tienen un valor máximo de 0,97. Este hecho se debe a que el polímero no fue diafiltrado previamente, y todavía poseía fracciones de moléculas de peso molecular inferior al corte de la membrana. No se procedió a la diafiltración de las disoluciones de polímero industrial porque se pretendía utilizar éste tal y como se recibe del fabricante, a fin de estudiar su viabilidad técnica sin necesidad de pretratamientos. Si, posteriormente, se quisiera optimizar su rendimiento, uno de los procedimientos que, sin lugar a dudas, debiera abordarse sería una diafiltración previa de dicho polímero.

El hecho de que los rechazos en ausencia de fuerza iónica sean superiores a los obtenidos en presencia de la misma, se debe a la disminución del radio de giro de la molécula de poliacrilato conforme aumenta la fuerza iónica, fenómeno ya discutido con anterioridad (Rosiak y col., 2.000).

Por último, para analizar el efecto del pH y de la concentración de polímero en la disolución alimento sobre el fenómeno de ensuciamiento, se realizaron experimentos de ultrafiltración a recirculación total con disoluciones de Colloid 208, cuando éstas tenían diferentes valores de pH (6,5 y 2,1) y distintas concentraciones de polímero (0,5 y 2 % en peso). En las figuras 5.67 y 5.68, se muestran los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero obtenidos en dichos experimentos, indicándose como valor de referencia el flujo de agua a 50 °C en la figura 5.67.

En primer lugar, se puede observar un importante descenso de los flujos de permeado con el incremento de la concentración de polímero en la disolución alimento. Este aumento de la concentración de polímero (desde 0,5 a 2 % en peso), supone un incremento en la viscosidad de la disolución alimento, y también una disminución en el coeficiente de permeabilidad de la membrana. Además, puede comprobarse que la representación gráfica para el experimento de concentración 2 % en peso no sigue la ecuación de Kozeny-Carman para valores de la presión transmembranal superiores a 3 bares. En estas condiciones, el proceso está controlado por la transferencia de materia, y el fenómeno de polarización por concentración se desarrolla de manera importante.

Puede apreciarse, también, que el valor de pH de la disolución influye sobre los flujos de permeado de las disoluciones de Colloid. Esta conclusión ya fue expuesta en el apartado 5.2, cuando se estudiaban las condiciones hidrodinámicas de la membrana de laboratorio. El descenso de los flujos de permeado al disminuir el pH del medio puede seguir explicándose mediante cambios en la conformación estructural de las moléculas de ácido poliacrílico, que fomentan el ensuciamiento de la membrana a valores de pH ácidos (Leyte y Mandel, 1.964; Mathieson y McLaren, 1.965; Volchek y col., 1.993; De Stefano y col., 2.003; Cañizares y col., 2.005).

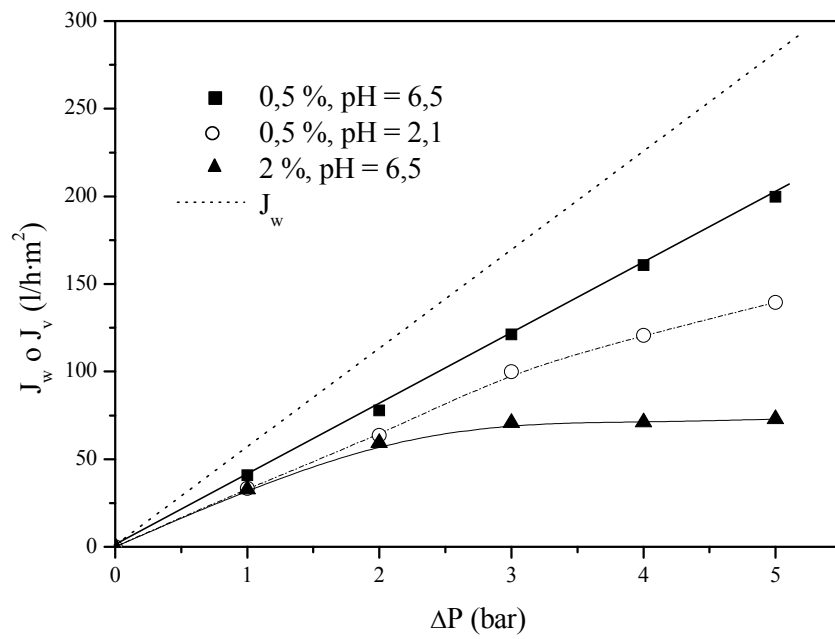


Figura 5.67. Variación del flujo de permeado de disoluciones Colloid 208 frente a la presión transmembranal, para diferentes valores de pH y concentraciones de polímero, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2,95\text{ m/s}$.

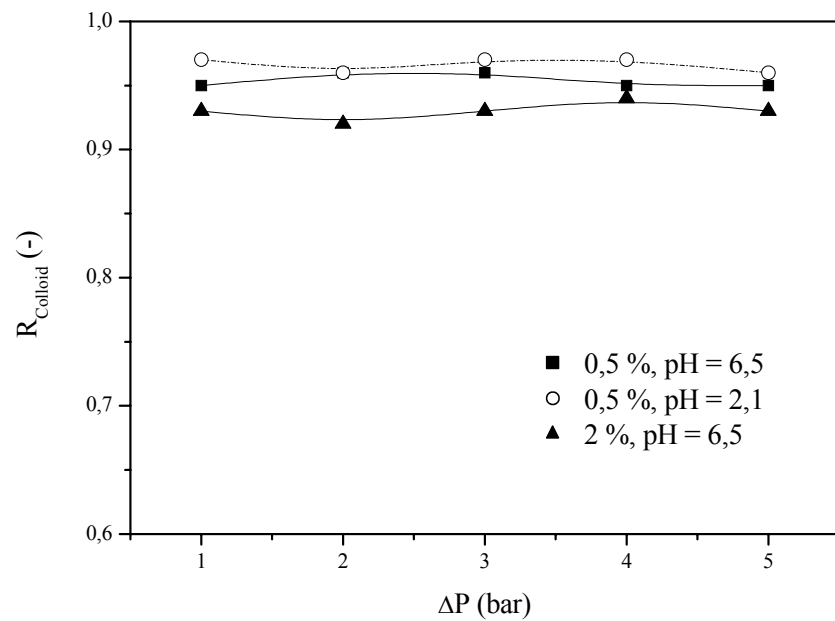


Figura 5.68. Variación del coeficiente de rechazo de Colloid 208 frente a la presión transmembranal, para diferentes valores de pH y concentraciones de polímero, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 2,95\text{ m/s}$.

En el experimento de concentración de polímero 0,5 % en peso y pH ácido, se observa, asimismo, la presencia de un ligero fenómeno de polarización por concentración para presiones transmembranales superiores a 4 bares. Para que este fenómeno fuera poco significativo en el resto de los experimentos (sobre todo, en los realizados a pH ácido), se decidió limitar la presión transmembranal de trabajo a 4 bares.

En la figura 5.68, se muestran los coeficientes de rechazo de polímero obtenidos en los experimentos anteriores. Se observan unos valores de rechazo muy similares para los experimentos con la misma concentración de polímero (0,96 para una concentración 0,5 % en peso), independientemente del pH del medio. Sin embargo, cuando se aumenta la concentración de polímero en el alimento, estos rechazos descienden hasta 0,93.

Como se comentó en el apartado 5.3, un aumento de la concentración de soluto en el alimento conlleva, también, un aumento de la concentración del mismo en la capa límite estacionaria en las inmediaciones de la membrana. La consecuencia es una mayor probabilidad de que las moléculas de polímero puedan atravesar los poros de la membrana por acción mecánica, y un descenso en los coeficientes de rechazo de polímero.

5.5.3.2. Estudio del proceso de ultrafiltración a escala piloto, modo de operación discontinuo: fenómenos de ensuciamiento y polarización por concentración

A continuación, se analizaron los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de polímero, en experimentos en modo discontinuo, con disoluciones acuosas de Colloid 208, en ausencia de iones metálicos.

En las figuras 5.69 y 5.70, se muestran los valores de flujo de permeado y de coeficientes de rechazo de polímero obtenidos para disoluciones de Colloid 208 al 0,5 % en peso, con una fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 , 50 °C, presión transmembranal 4 bares y pH 6,5 y 2,1.

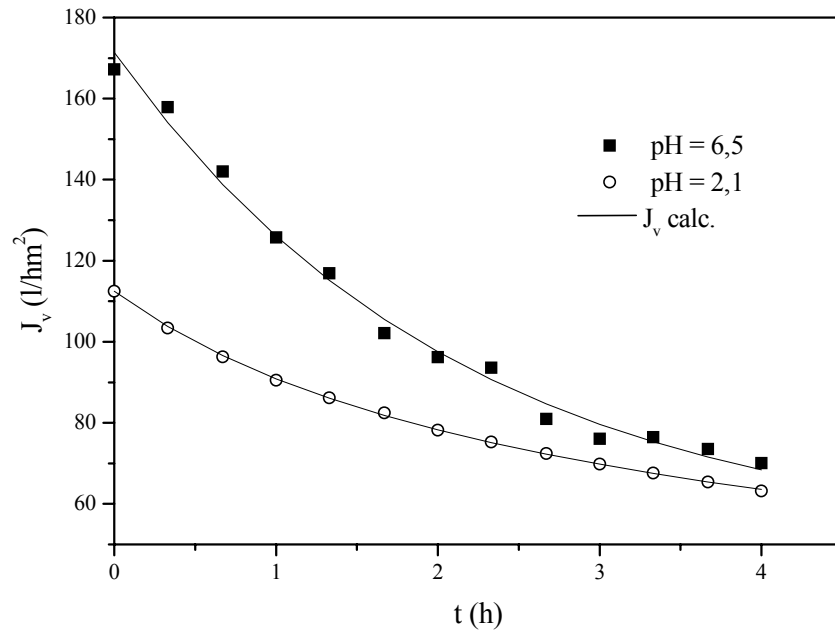


Figura 5.69. Variación de los flujos de permeado en experimentos discontinuos, [Colloid 208]= 0,5 %, 0,15 M NaNO₃, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s.

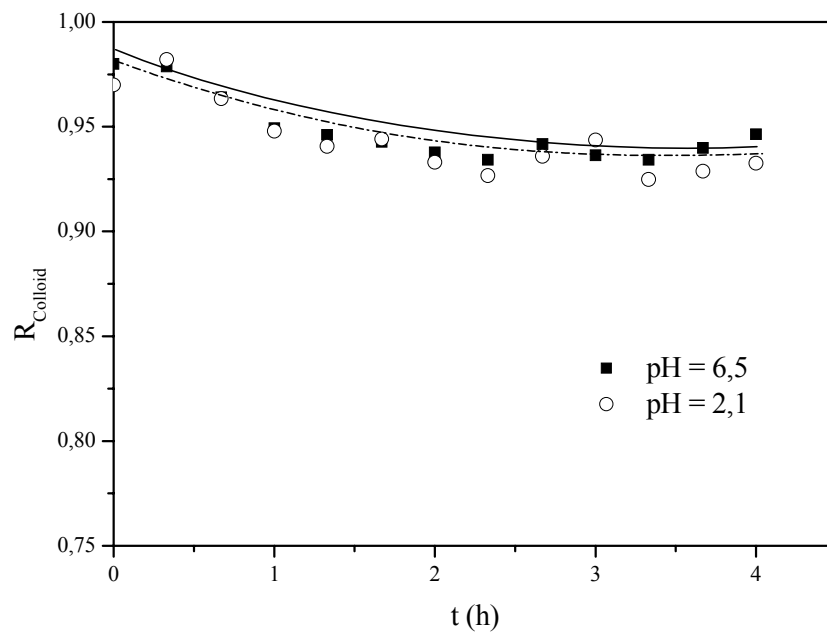


Figura 5.70. Variación de los coeficientes de rechazo de polímero en experimentos discontinuos, [Colloid 208]= 0,5 %, 0,15 M NaNO₃, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s.

Se observa un descenso de los flujos con el tiempo, debido al aumento de la concentración de polímero en el tanque de alimentación. Este descenso es más acusado en el caso de pH = 6,5, debido al mayor valor de los flujos de permeado obtenidos para este pH. Al igual que ocurría en el modo de operación a recirculación total, se obtienen inferiores flujos de permeado para pH = 2,1, debido a los fenómenos de ensuciamiento que se producen en estas condiciones.

Como se hizo en los experimentos de laboratorio, se han ajustado los datos de flujo de permeado obtenidos a diferentes modelos de ensuciamiento expuestos en el apartado 5.3. Concretamente, para el caso de pH 2,1 se ha utilizado el modelo de formación de torta (ecuación [5.44]) y para pH 6,5 el modelo empírico de flujo limitante (ecuación [5.48]). Los resultados de los parámetros de cada modelo y sus errores asociados se muestran en la tabla 5.55.

Tabla 5.55. Valores de los parámetros de los modelos de ensuciamiento para los experimentos de ultrafiltración de planta piloto de Colloid 0,5 % en peso, 50 °C, 2,95 m/s, 4 bar, 0,15 M NaNO₃.

Sistema	pH	Tipo de modelo	K_c (h/l ²)	J_∞ (l/h·m ²)	k (l/h·m ²)	b (h ⁻¹)	$\Sigma(J_{v,teór.} - J_{v,calc.})^2$
Colloid	6,5	Empírico	-	49,33	122,06	0,46	1,02849
Colloid	2,1	Form. torta	0,00075	-	-	-	0,08186

Asimismo, los datos de flujo de permeado y de concentraciones de soluto en permeado y rechazo para ambos experimentos, han sido ajustados al modelo de polarización de la capa límite estacionaria (ecuación [5.34]). No se han obtenido resultados con significado físico ni para el coeficiente de transferencia de materia (k) ni para la concentración de polarización (C_m). El fenómeno de polarización no se da de forma importante en las condiciones de operación utilizadas. Estas condiciones habían sido establecidas a escala de laboratorio para minimizar los efectos de este fenómeno limitante del flujo de permeado.

En referencia a los coeficientes de rechazo de polímero, para ambos experimentos empiezan teniendo un valor cercano a 0,97, y van descendiendo hasta 0,92-0,93 a medida que avanza el tiempo de operación. Esto es debido al incremento de concentración de polímero que tiene lugar en la disolución alimento, que favorece el paso de moléculas de polímero a través de la membrana. Atendiendo a los flujos de

permeado obtenidos y al tiempo de operación utilizado en los experimentos, se llegaban a alcanzar unas concentraciones finales de polímero en el tanque de alimentación comprendidas entre 1,5 y 2 % en peso, inferiores a aquéllas que fomentan la aparición del fenómeno de polarización por concentración.

5.5.3.3. Estudio del proceso de ultrafiltración a escala piloto, modo de operación discontinuo: viabilidad técnica y económica del proceso PSU

Por último, se estudió la viabilidad técnica y económica del proceso PSU para la retención de iones cadmio (II), mediante experimentos en modo discontinuo. Se usaron efluentes sintéticos con 25 ppm de cadmio, una fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 y disoluciones de Colloid 208 al 0,5 % en peso. Para analizar la influencia del pH sobre los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal, éste se varió entre 2 y 6. El resto de las condiciones operativas fueron: temperatura 50 °C, presión transmembranal 4 bares y un caudal de alimentación de 2.100 l/h (velocidad tangencial 2,95 m/s). Los experimentos tenían una duración de 4 horas.

- Viabilidad técnica del proceso PSU

En las figuras 5.71 y 5.72 se muestran los flujos de permeado y los coeficientes de rechazo de metal frente al tiempo de operación, para estos experimentos discontinuos realizados a diferentes valores de pH.

Se observa un descenso de los flujos con el tiempo de operación debido al aumento de la concentración de polímero, que es retenido por la membrana de ultrafiltración. Se observa, además, una variación de los flujos con el pH, que ya ha sido descrita en los experimentos a escala de laboratorio y en los anteriores experimentos expuestos en este apartado. Los mayores flujos de permeado se obtienen para un valor 6 de pH, y éstos van disminuyendo a medida que se reduce el pH del medio.

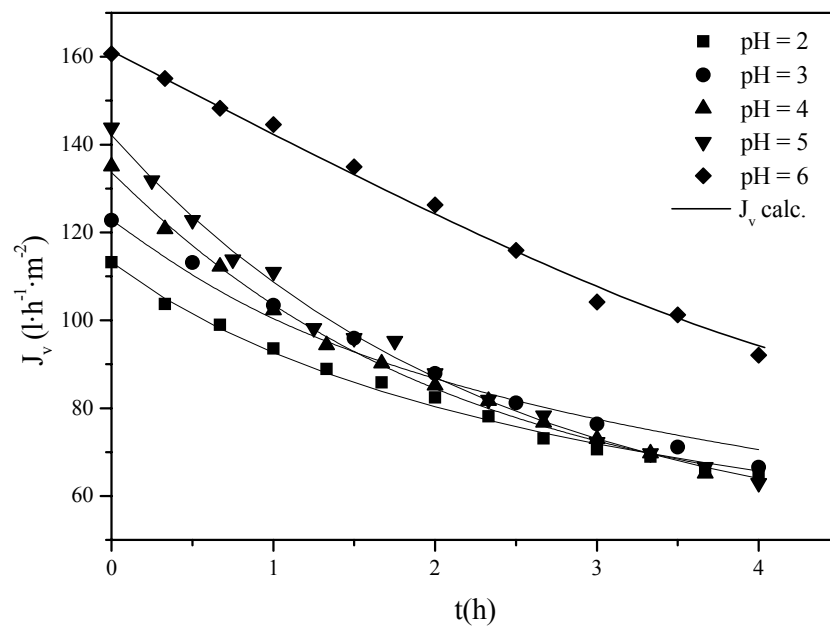


Figura 5.71. Variación de los flujos de permeado en experimentos discontinuos, [Colloid 208]= 0,5 %, [Cd]=25 ppm, 0,15 M NaNO₃, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s.

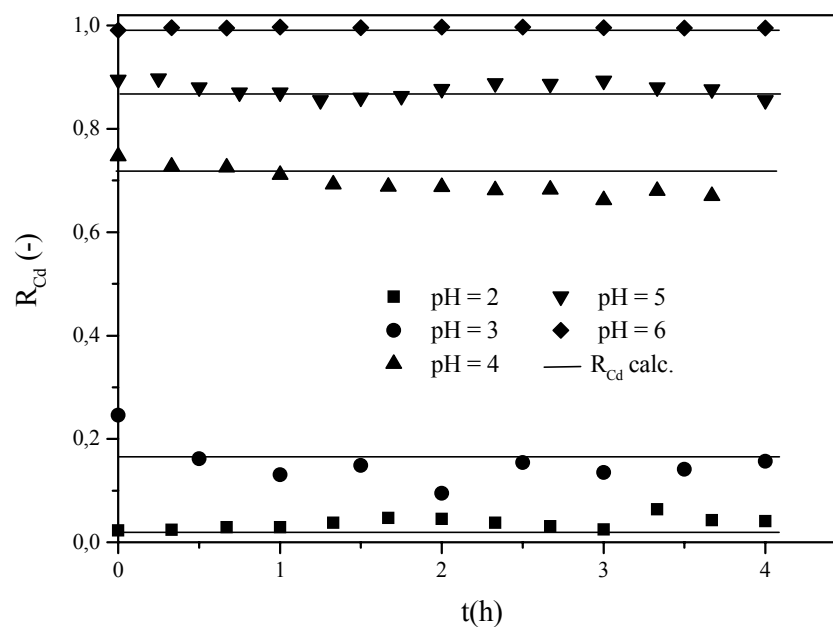


Figura 5.72. Variación de los coeficientes de rechazo de cadmio en experimentos discontinuos, [Colloid 208]= 0,5 %, [Cd]=25 ppm, 0,15 M NaNO₃, 50 °C, 4 bar, 2,95 m/s.

La variación de los flujos de permeado con el tiempo ha sido ajustada a diferentes modelos de ensuciamiento. En el caso de los experimentos a pH 2 y 3 se ha utilizado modelo de ensuciamiento por formación de torta (ecuación [5.44]), y en los experimentos a pH 4, 5 y 6 se ha aplicado el modelo empírico del flujo limitante (ecuación [5.48]). En todos los casos se han obtenido correlaciones satisfactorias entre los modelos y los datos experimentales, como puede observarse en la figura 5.71. Los parámetros y errores de todos estos modelos se muestran en la tabla 5.56.

Tabla 5.56. Valores de los parámetros de los modelos de ensuciamiento para los experimentos de ultrafiltración de planta piloto de Colloid 0,5 % en peso, 25 ppm de Cd, 50 °C, 2,95 m/s, 4 bar, 0,15 M NaNO₃.

Sistema	pH	Tipo de modelo	K_c (h/l ²)	J_∞ (l/h·m ²)	k (l/h·m ²)	b (h ⁻¹)	$\Sigma(J_{v,teór.} - J_{v,calc.})^2$
Colloid-Cd	6	Empírico	-	83,33	72,44	0,56	3,01441
Colloid-Cd	5	Empírico	-	52,49	81,14	0,47	1,89017
Colloid-Cd	4	Empírico	-	47,46	94,96	0,44	4,05139
Colloid-Cd	3	Form. torta	0,00098	-	-	-	0,95342
Colloid-Cd	2	Form. torta	0,00128	-	-	-	0,76821

Al igual que se hizo en los experimentos realizados en modo discontinuo con disoluciones de polímero únicamente, los resultados de flujos de permeado y concentraciones de polímero en alimento y permeado han sido ajustados al modelo de polarización de la capa límite estacionaria (ecuación [5.34]), no habiéndose obtenido resultados con significado físico.

Además, pueden compararse los valores de flujos obtenidos en estos experimentos con los que aparecen en el correspondiente apartado para el poliacrilato sódico y Colloid 208 a escala de laboratorio (apartado 5.3.3). Se observa una buena correspondencia entre unos y otros, a pesar de las ligeras diferencias entre los pesos moleculares de los polímeros utilizados y las velocidades tangenciales utilizadas en ambas instalaciones.

En referencia a los coeficientes de rechazo de metal, en la figura 5.72 se observa que el complejo se encuentra totalmente formado a pH 6, obteniéndose coeficientes de rechazo de aproximadamente 0,99. Conforme se protonan los grupos carboxílicos responsables de los enlaces con el cadmio, se va impidiendo la formación de los

complejos, y el paso de iones metálicos libres a través de la membrana provoca un descenso en los coeficientes de rechazo de metal. Así, para un pH de 4, el coeficiente de rechazo de metal es aproximadamente de 0,75, dato concordante con los obtenidos para el sistema PAA-Cd en la operación a escala de laboratorio (figura 5.35). Una vez que se alcanza un pH de 2, el complejo PAA-Cd está totalmente disociado. El hecho de que se obtengan coeficientes de rechazo ligeramente superiores a 0 (concretamente de 0,05), se debe a que el agregado de moléculas de polímero que se forma sobre la superficie de la membrana a valores ácidos de pH, supone una resistencia adicional al paso de iones metálicos libres a su través (Cañizares y col., 2.005).

Asimismo, en la figura 5.72 se muestran también los coeficientes de rechazo de cadmio estimados mediante el modelo expuesto en el apartado 5.3, utilizando la constante de formación de complejos calculada en el apartado 5.1 para el sistema Colloid 208-Cd a 50 °C (tabla 5.21). Se observan, de nuevo, buenas correlaciones entre datos experimentales y estimados.

- Viabilidad económica del proceso PSU: estudio preliminar de costes

Para finalizar este trabajo, se realizará un estudio preliminar de costes del proceso de tratamiento propuesto. El objetivo establecido será evaluar el precio de explotación de un metro cúbico de agua tratada mediante la tecnología PSU en modo semi-continuo, con una instalación basada en la planta a escala piloto, así como calcular los parámetros de diseño típico de este tipo de procesos (área de membrana, tiempo de operación, volumen de reactor, etc.). Para ello, será de especial importancia el modelo físico-matemático propuesto y validado en el apartado 5.4, que predecía la evolución de la concentración de metal en el permeado y en el reactor durante un proceso PSU en modo semi-continuo.

Para efectuar el análisis de costes de un proceso hay que calcular el capital necesario para su puesta en funcionamiento y los costes de explotación del mismo. Aunque el análisis económico de un proceso tiene que ser realizado a partir de un

estudio pormenorizado de todas las partidas involucradas en la inversión y en los costes de operación, en esta memoria serán analizadas únicamente las partidas más significativas:

- Costes de amortización de las instalaciones
- Costes energéticos
- Costes de reposición de membranas
- Costes de mantenimiento y de mano de obra
- Costes de reactivos y de limpieza de las membranas

El cálculo de los costes de amortización se basa en el conocimiento de la inversión y en la selección de un criterio de amortización. En los procesos de tratamiento de aguas el capital inmovilizado es la partida más importante. Los gastos previos, de puesta en marcha y el capital circulante son despreciables frente al mismo. El capital inmovilizado se ha calculado empleando un procedimiento de estimación factorial, a partir del valor de la partida de maquinaria y aparatos. Para calcular la amortización se ha decidido suponer un tipo lineal a diez años, sin actualización del valor del dinero.

i) Planteamiento del problema

Se pretenden tratar $7,5 \text{ m}^3/\text{día}$ de un efluente con una concentración de 25 ppm de cadmio utilizando poliacrilato sódico de grado industrial (Colloid 208). Para caudales de tratamiento superiores a $5 \text{ m}^3/\text{día}$, empiezan a ser atractivos los procesos continuos en detrimento de los discontinuos (Cheryan, 1998). Se calculará el área de membrana necesaria, el volumen del reactor y el volumen de disolvente fresco necesario para la regeneración del polímero durante un proceso semi-continuo, consistente en una primera etapa de retención del metal, seguida de una segunda etapa de regeneración del polímero. En la figura 5.73, se presenta un diagrama de flujo de una planta capaz de tratar un efluente procedente de los baños de lavado de un proceso de cadmiado electrolítico.

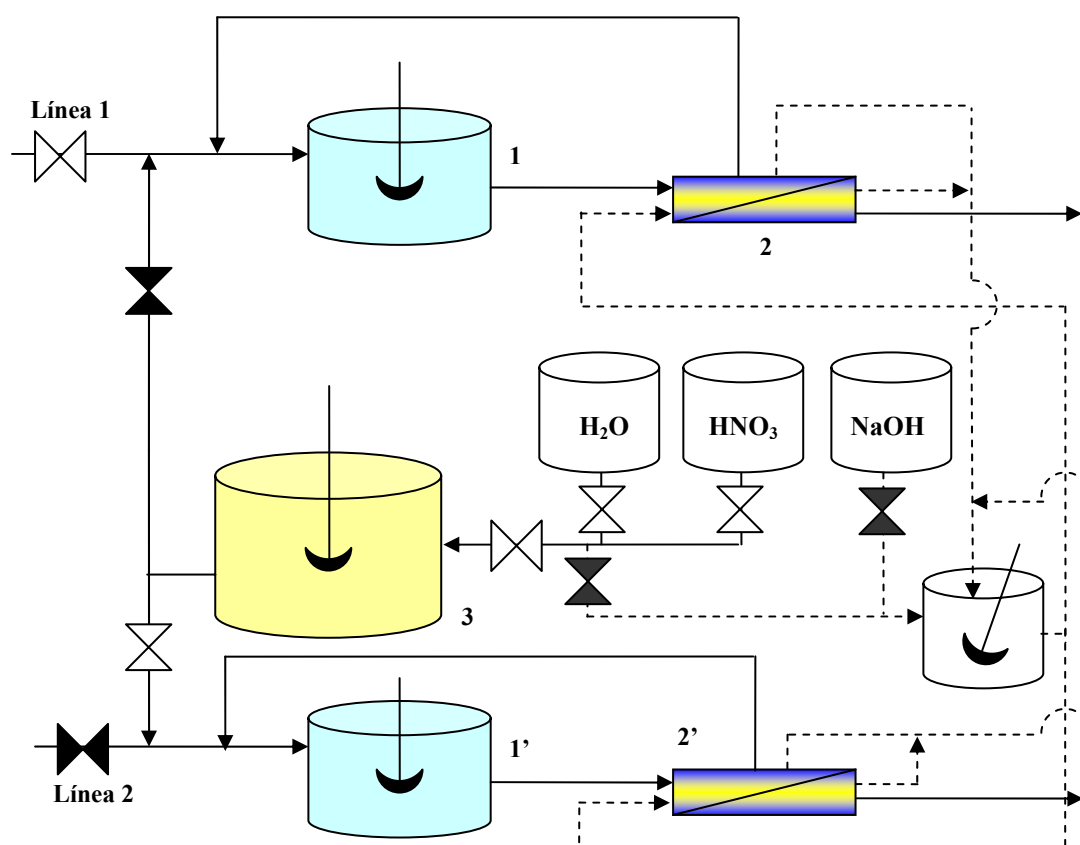


Figura 5.73. Esquema de proceso de una instalación semi-continua de ultrafiltración (líneas continuas: líneas del proceso PSU; líneas discontinuas: líneas de lavado).

Se puede observar que, con el objeto principal de que se pueda tratar continuamente el efluente que llega al proceso, la instalación debe poseer dos líneas, operando simultáneamente una de ellas en la etapa de retención del metal y la otra en la etapa de regeneración del polímero.

De este modo, la instalación posee dos reactores (numerados como 1 y 1'), dos grupos de módulos de membrana (2 y 2'), un tanque de almacenamiento de disolución de regeneración (3), un tanque de almacenamiento de agua, un tanque de almacenamiento de ácido nítrico, un tanque de almacenamiento de hidróxido sódico y diferentes válvulas, que permiten que se lleve a cabo una determinada etapa (retención o regeneración) en cada una de las líneas. Las válvulas abiertas están representadas por el símbolo de la válvula en color blanco y las cerradas, en color negro.

A modo de ejemplo, la figura 5.73 representa una situación en la que en la línea 1 tiene lugar la etapa de retención de metal y en la línea 2, la regeneración de polímero. De acuerdo a los resultados obtenidos en experimentos anteriores, el reactor 1 contendría una disolución de Colloid 208 al 0,5 % en peso, se encontraría a pH 6, y recibiría un efluente contaminado con 25 ppm de cadmio, cuyo pH se habría corregido previamente a este mismo valor. Esta disolución es impulsada al grupo de módulos 2, del cual se obtiene un permeado que no supera el límite de vertido (0,5 ppm) y un rechazo que se devuelve al reactor 1. En la línea 2 se estaría llevando a cabo la regeneración del polímero, de modo que al reactor 2 (cargado con disolución de complejo Colloid-cadmio previamente acidificada hasta pH 2) entraría una corriente alimento procedente del tanque de disolución de regeneración, también a pH 2. La disolución de regeneración es preparada a partir de agua y ácido nítrico contenidos en sus respectivos tanques de almacenamiento. El contenido del reactor es impulsado hacia el grupo de módulos 2', a partir del cual se obtiene una corriente permeado que contiene al metal libre (que puede destinarse a diferentes fines) y una corriente rechazo con polímero regenerado, que puede reutilizarse en un nuevo proceso de retención. A continuación, la configuración de las válvulas cambiaría, de tal forma que en la línea 1 pasaría a darse el proceso de regeneración y en la línea 2, el proceso de retención, y así sucesivamente.

Con el objeto de que los procesos de lavado no interfieran en el régimen continuo del proceso, durante su dimensionamiento, los grupos de membranas 2 y 2' se dotarán de varios módulos de reserva, que sustituirán de forma secuencial a módulos en servicio, para que éstos puedan ser sometidos a etapas de lavado y limpieza química.

ii) Cálculo de la inversión

Para el dimensionamiento de la planta es necesario calcular el área de membrana necesaria para cada una de las etapas. Se considerará que el tiempo de operación para llevar a cabo cada una de estas etapas es de 24 horas. Las restantes condiciones de trabajo serán las mismas que las utilizadas en el apartado 5.5.3.2, donde se estudiaba el proceso PSU en modo discontinuo a escala piloto.

Durante la etapa de retención, se considerará un flujo de permeado medio de $147,1 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$, que es ligeramente inferior al flujo inicial obtenido durante el experimento a pH 6, en modo discontinuo y a escala piloto. Este ligero descenso se debe únicamente a un moderado fenómeno de ensuciamiento que se dará en el modo semi-continuo, y que fue estudiado en el caso del PAA a escala de laboratorio.

Puesto que el caudal a tratar es de $7,5 \text{ m}^3/\text{día}$ (equivalentes a $312,5 \text{ l/h}$), el área de membrana necesaria durante el proceso de retención de metal puede calcularse como:

$$A = \frac{Q_v}{J_v} = \frac{312,5 \text{ l/h}}{147,1 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2} = 2,12 \text{ m}^2 \quad [5.98]$$

El área de membrana calculada se conseguiría seleccionando 13 módulos Rhodia Orelis TechSep S7, como el utilizado durante la experimentación a escala piloto, obteniéndose una superficie filtrante total de $2,18 \text{ m}^2$.

El volumen necesario para cada uno de los reactores (1 y 1') se calcula teniendo en cuenta que la concentración de metal en el permeado no supere los $0,5 \text{ ppm}$ hasta las 24 horas de operación, en la etapa de retención. Para ello se ha utilizado el modelo propuesto en el apartado 5.4, que se ha adaptado al sistema Colloid-Cd, introduciendo las constantes de disociación y de formación de complejos correspondientes a este polímero, así como las concentraciones de especies consideradas en las bases de diseño del proceso. De esta forma, se alcanza un volumen de reactor de $2,85 \text{ m}^3$ que, introduciendo un factor de sobrediseño del 150% , conduce a un volumen final de reactor de $4,28 \text{ m}^3$. La concentración de cadmio en este reactor llegar a ser de $65,7 \text{ ppm}$ tras las 24 horas de la consta la etapa de retención.

Finalizada la etapa de retención, se llevaría a cabo en esta misma línea la etapa de regeneración de polímero, al mismo tiempo que el efluente de proceso pasaría a introducirse a la línea 2, con el objeto de que siguiera tratándose en continuo.

En esta etapa, se acidifica hasta pH 2 la disolución de metal concentrada que contenía el reactor 1, provocando así la ruptura mayoritaria del complejo Colloid-Cd. A

continuación, el reactor se alimenta con una disolución acuosa exenta de metal, también a pH 2. Por el mismo motivo que en la etapa de retención, se utilizará un flujo medio de permeado ligeramente inferior al flujo inicial del experimento a pH 2, en modo discontinuo y a escala piloto. Este valor medio es de $101,2 \text{ l/h}\cdot\text{m}^2$.

El algoritmo de cálculo es similar al empleado en el proceso de retención del metal. Teniendo en cuenta que la concentración de metal inicial en el reactor es de 65,7 ppm, el modelo físico-matemático propuesto en el apartado 5.4 predice que será necesario hacer pasar por el reactor un volumen de $4,28 \text{ m}^3$ de disolución a pH 2, con el objeto de reducir más de un 97 % dicha concentración inicial. A partir del volumen de disolución de regeneración se puede conocer el volumen del tanque 3, que en este caso, teniendo en cuenta un factor de sobrediseño del 150 %, será de $6,42 \text{ m}^3$.

Por otra parte, el área de membrana necesaria en esta etapa es de $1,76 \text{ m}^2$, siendo necesarios 11 módulos Rhodia Orelis TechSep S7, obteniéndose una superficie filtrante total de $1,85 \text{ m}^2$.

Puesto que en la etapa de retención eran necesarios 13 módulos, éste será el número mínimo de módulos que debe poseer cada una de las líneas de proceso. Además, como se ha dicho anteriormente, deberán introducirse varios módulos adicionales de reserva en cada una de las líneas. Se ha considerado suficiente poseer en reserva un número de módulos igual al 30 % de los que se encuentran en servicio. Por ello, habrá 4 módulos de reserva en cada una de las líneas.

Así, se necesitaría un total de 34 módulos Rhodia Orelis S7, teniendo cada uno un precio aproximado de 600 €, incluyendo instrumentación básica y el primer juego de membranas. La inversión necesaria en módulos es de 20.400 euros.

Para estimar el capital inmovilizado de manera sencilla, en la bibliografía (Scott y Hughes, 1.996) se señala que, en una planta de las características de la planta industrial considerada en el presente proyecto, la partida de módulos no suele superar el 40 % de la inversión total, incluidos los tanques de almacenamiento, los equipos de bombeo y la instrumentación básica. De esta forma, *el capital inmovilizado calculado tendría un valor de 51.000 €*.

iii) Cálculo de los costes de amortización y de operación

Suponiendo una amortización lineal a 10 años, el coste de amortización de las instalaciones será de 5.100 €/año.

Como se ha comentado, en un proceso de membrana los costes de operación más significativos son: costes energéticos de bombeo, reposición de membranas, costes de limpieza, mantenimiento, etc.

Los costes energéticos de bombeo pueden ser estimados fácilmente a partir de la ecuación:

$$N = \frac{Q \cdot \Delta P}{\eta} \quad [5.99]$$

donde N es la potencia (vatios), Q el caudal bombeado (m^3/s), ΔP la presión (N/m^2) y η el rendimiento global de la bomba.

Suponiendo un rendimiento del 50 %, si el caudal de alimentación, Q_a , es de 2.100 l/h y la presión transmembranal, ΔP de 4 bares (mismas condiciones experimentales utilizadas en la instalación de escala piloto), la potencia consumida por la bomba sería de 467 vatios.

Como la instalación de planta piloto, al trabajar con un lazo cerrado, incorpora dos bombas, una de alimentación y otra de recirculación, se pueden seleccionar sus características de tal forma que:

- La bomba de alimentación sólo suministre un caudal de alimentación semejante al caudal medio de permeado generado durante el proceso de ultrafiltración. Por ejemplo, para la etapa de retención, si se toma un flujo medio de permeado de $147,1 \text{ l/h} \cdot \text{m}^2$, el caudal medio de permeado sería de 24,7 l/h. Su presión de bombeo podría ser fijada en 4 bares de acuerdo con el razonamiento que será comentado a continuación.

- La bomba de recirculación tendría que bombear 2.100 l/h, pero su presión de bombeo sólo sería de 1 bar, es decir, la presión suficiente para vencer la pérdida de carga que tiene lugar en el interior del módulo. La estimación de la pérdida de carga en el interior del módulo se ha realizado de acuerdo con los datos suministrados por el fabricante de las membranas.

Introduciendo estos datos en la ecuación [5.99] la potencia de bombeo necesaria sería de:

$$N = \frac{[24,7/(3.600 \cdot 1.000)] \times 4 \cdot 10^5}{0,5} + \frac{[2.100/(3.600 \cdot 1.000)] \times 1 \cdot 10^5}{0,5}$$

$$N = 5,5 + 116,7 = 122,2 \text{ vatios}$$

Lo que significa que, si diseña la instalación de tal forma que el caudal aportado por la bomba de alimentación sea muy inferior al suministrado por la bomba de recirculación, el ahorro en los gastos energéticos de bombeo será siempre muy significativo (Cheryan, 1.998).

Los costes energéticos anuales serían:

$$\frac{0,1222}{0,168} (\text{kW/m}^2) \times (2,18 + 1,85) (\text{m}^2) \times \frac{8.000 \text{ h}}{\text{año}} \times 0,06 (\text{€/kWh}) = 1.408 (\text{€/año})$$

Los costes de reposición de las membranas minerales, considerando una vida útil de 2 años (Cheryan, 1.998), serían:

$$1.600 (\text{€/m}^2) \times 4,03 (\text{m}^2) \times \frac{1 \text{ reposición}}{2 \text{ años}} = 3.226 (\text{€/año})$$

Los costes de mantenimiento y de mano de obra, dependiendo del grado de automatización, suelen alcanzar un valor de 5 % del capital inmovilizado:

$$\frac{5}{100} \times 51.000 = 2.550 (\text{€/año})$$

Los costes de reactivos y de limpieza de las membranas se han estimado realizando un cálculo aproximado de las cantidades de reactivos (polímero, agua, ácido nítrico e hidróxido sódico) utilizadas a lo largo de un año y el precio unitario de los mismos. De este modo, se ha obtenido un valor para estos costes de 3.567 €/año, siendo el valor final de los costes de operación de 10.750 €/año. *Los costes de amortización y de operación anuales tendrían el valor de 15.850 €/año.*

iv) Costes de explotación

Para calcular el precio de un metro cúbico de agua tratada, necesitaremos el caudal anual producido. Su valor será:

$$7,5 \text{ (m}^3\text{/día)} \times \frac{1}{24} \text{ (día/h)} \times 8.000 \text{ (h/año)} = 2.500 \text{ (m}^3\text{/año)}$$

Así, el precio del agua tratada será de **6,34 €/m³**. Es necesario tener en cuenta que este cálculo es aproximado y que ha sido realizado con criterios conservadores, introduciendo datos e información correspondientes a plantas industriales de pequeña escala. Además, se ha dado mucha importancia en dotar al proceso propuesto de una serie de medidas que aseguren su funcionamiento en continuo: la existencia de dos líneas de proceso y la introducción de módulos de reserva en cada uno de los grupos de módulos. Tampoco debe olvidarse el elevado valor añadido, tanto económico como medioambiental, que supone la separación selectiva del ion cadmio de un efluente industrial.

Aunque se hubieran cometido errores del 100 %, el precio de explotación obtenido seguiría siendo muy favorable, si se compara su valor con la información interna suministrada por la empresa Befesa (Abengoa). El precio de mercado para la gestión de aguas ácidas/básicas que contienen metales pesados, producidas en cantidades suficientes para facilitar su transporte en cisternas de 22 m³ de acero inoxidable, estaría comprendido entre 40 y 70 € la tonelada. Si el agua residual contiene cromo hexavalente (Cr⁶⁺ < 10 g/l), lo que implicaría una reducción con bisulfito para su tratamiento, el precio puede alcanzar valores comprendidos entre 110 y 180 €/Tm. Si el

efluente contiene aguas cianuradas (se necesitaría una oxidación con hipoclorito) los gastos de gestión pueden llegar a ser del orden de 250 euros la tonelada. Los precios suministrados no han tenido en cuenta los gastos de transporte. Para llevar el residuo hasta el gestor final, habría que añadir 12 euros por tonelada si la distancia a la planta de tratamiento es inferior a 35 kilómetros y 36 euros por tonelada si la distancia a la planta es inferior a 400 kilómetros.

No sería razonable terminar esta sencilla discusión económica si no se comparase el proceso de tratamiento propuesto con los que habitualmente son utilizados.

Sin lugar a dudas, el método más utilizado para la eliminación de metales pesados es su precipitación como hidróxidos o como sulfuros. El proceso contiene habitualmente las siguientes etapas: ajuste de pH, reducción, floculación-coagulación, sedimentación y filtración. Es un método muy económico y muy sencillo. El precio del tratamiento es de 0,31 €/m³. Su principal inconveniente es la generación de lodos, los cuales, a pesar del ser filtrados con un filtro prensa, contienen una humedad residual importante. La gestión de estos lodos, transporte y disposición final en vertedero controlado, cuesta 330 €/m³ (300 €/Tm), al ser considerados como muy tóxicos. Hay numerosos organismos internacionales que consideran a este proceso muy desfasado y que su utilización va en contra de la política medioambiental de vertido cero.

Hay dos procesos que son también utilizados, pero con menor frecuencia: el intercambio iónico y la adsorción con carbón activo. Aunque las inversiones económicas que hay que realizar son mayores que las del proceso de precipitación, pueden competir económicamente con él. Es necesario destacar que son preferentemente usados para tratar efluentes con una concentración de metales pesados muy baja. Para el caso del intercambio iónico el coste de operación asociado al tratamiento de un metro cúbico de agua es de 0,84 € y para la adsorción de 1,70 €. Estos precios no incluyen los gastos de gestión de la resina o del adsorbente, una vez agotados. El principal inconveniente de estos dos procesos es la presencia de aceites y sólidos en suspensión en el efluente a tratar. Una presencia superior a 50 ppm de sólidos en suspensión, o de 10 ppm de aceites, implica etapas adicionales de pretratamiento, lo que lógicamente encarece los gastos de operación. En estos casos, su uso como técnicas

de tratamiento primario está muy desaconsejado. En el intercambio iónico la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos disminuye dramáticamente la selectividad de la resina. Otro de los inconvenientes del intercambio iónico es que se producen aguas residuales durante las etapas de regeneración de la resina.

5.5.4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en los apartados anteriores, en los que se ha estudiado el proceso PSU para retención de iones cadmio (II) en planta piloto, pueden señalarse las siguientes conclusiones:

1. Es posible realizar un cambio de escala lineal del proceso PSU para la retención de iones metálicos, obteniéndose los mismos flujos de permeado y coeficientes de rechazo de solutos que en las instalaciones de laboratorio. Para ello, es necesario utilizar en ambas instalaciones, membranas que tengan el mismo diámetro hidráulico y MWCO.
2. El aumento de la longitud de las membranas no ha provocado un aumento de la pérdida de carga en la misma, habiéndose obtenido flujos de permeado similares con las membranas de laboratorio y de planta piloto. Además, la introducción de un lazo cerrado y la configuración en paralelo de las diferentes membranas, supone un importante ahorro energético durante el bombeo.
3. Se ha comprobado la viabilidad técnica y económica del proceso PSU como método de retención de iones cadmio (II). Se ha utilizado el Colloid 208 como fuente de ácido poliacrílico, disminuyéndose sensiblemente los costes de las materias primas. A pH 6, se consigue retener el 99 % de los iones cadmio (II), y es posible regenerar el 97 % del polímero si se reduce el pH hasta 2. El resto de las condiciones experimentales fueron establecidas en los experimentos de laboratorio, y se ha comprobado que en estas condiciones se sigue evitando la polarización por concentración en la instalación a escala piloto.

4. El estudio preliminar de costes del proceso PSU en modo semi-continuo a escala industrial pone de manifiesto el importante ahorro económico que implica el proceso propuesto respecto de los procedimientos de gestión de efluentes industriales, así como respecto de otros métodos tradicionales de eliminación y/o recuperación de iones metálicos (precipitación, intercambio iónico, adsorción con carbón activo, etc.).

5.5.5. Bibliografía

- Ball, P.; *Scale-up and scale-down of membrane-based separation processes*, Membrane Technol. 117 (2.000) 10-13.
- Baticle, P.; Kiefer, C.; Lakhchaf, N.; Leclerc, O.; Persin, M.; Sarrazin, J., *Treatment of nickel containing industrial effluents with an hybrid process comprising of polymer Complexation-ultrafiltration-electrolysis*, Sep. Pur. Tech. 18 (2.000), 195.
- Cañizares, P.; De Lucas, A.; Pérez, Á.; Camarillo, R., *Effect of polymer nature and hydrodynamic conditions on a process of polymer enhanced ultrafiltration*, J. Membrane Sci. 253(1-2) (2.005) 149-163.
- Cañizares, P.; Pérez, Á.; Camarillo, R.; García, L., *Scale-up and economic improvement of a polymer enhanced ultrafiltration process for the recovery of copper*, 7th World Congress of Chemical Engineering (5th European Congress of Chemical Engineering). Glasgow (Reino Unido), 2.005.
- Cheryan, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Technomic Publishing Company, Inc. (1.998).
- De Stefano, C.; Gianguzza, A.; Piazzese, D.; Sammartano, S., *Quantitative parameters for the sequestering capacity of polyacrylates towards alkaline earth metal ions*, Talanta 61 (2.003) 181-194.
- Dilorio, A.; Mark, S.; Tongue, P.A., *Polymer enhanced diafiltration: filtration using PGA*. US Patent 6,533,938 (2.003).
- Gallo, H.D.; Acosta, E. J.; Sabatini, J.F., *Pilot scale study of polymer enhanced ultrafiltration process for the removal of arsenic from ground water*, 226th ACS National Meeting, New York (7-11 Septiembre, 2.003).

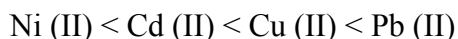
- Leyte, J. C.; Mandel, M., *Potentiometric behaviour of PAA*, J. Polym. Sci. A 2 (1.964) 1.879-1.891.
- Mathieson, A. R.; McLaren, J. V., *Potentiometric study of the conformational transition in PAA*, J. Polym. Sci. A 3 (1.965) 2.555-2.565.
- Rosiak, J. M.; Janik, I.; Kadlubowski, S.; Kozicki, M.; Kujawa, P.; Stasica, P.; Ulanski, P., *Radiation Formation of Hydrogels for Biomedical Applications*, The International Atomic Energy Agency's report (2.000).
- Scott, K.; Hughes, R., *Industrial Membrane Separation Technology*, Cap. 1-4, Blackie Academic & Professional (1.996).
- Smith, B.F.; Robison, T.W.; Sauer, N.N.; Ehler, D.S., *Water-soluble polymers from recovery of metals from solids*, US Patent 5,928,517 (1.999).
- Smith, B.F.; Robison, T.W.; Gohdes, J.W., *Water-soluble polymers and compositions thereof*, US Patent 6,441,089 (2.002).
- Van Reis, R.; Goodrich, E. M.; Yson, C. L.; Frautschy, L. N.; Dzengeleski, S.; Lutz, H., *Linear Scale Ultrafiltration*, Biotechnol. Bioengineer. 55(5) (1.997) 737-746.
- Volchek, K.; Krentsel, E.; Zhilin, Yu.; Shtereva, G.; Dytnerky, Yu., *Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals*. J. Membrane Sci. (1.993) 79, 253-272.

6. Conclusiones

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados mostrados en esta memoria se puede concluir que:

1. El ácido poliacrílico (PAA) tiene unas características ácido-base y unas constantes de formación de complejos con iones metálicos muy similares a las que presentan el poliacrilato sódico de grado analítico (PAASS) e industrial (Colloid 208), a pesar de las diferencias en peso molecular que muestran los tres polímeros.
2. Las constantes globales de formación de los complejos entre el PAA y los cuatro metales estudiados descienden al aumentar la temperatura de trabajo y la relación R entre las concentraciones molares del polímero y el metal. El descenso de la constante con la temperatura es poco acusado, y no pone en peligro la viabilidad en la retención de iones metálicos mediante la técnica de Ultrafiltración Facilitada con Polímeros (PSU). Se puede establecer la siguiente ordenación de los iones metálicos en función de la estabilidad que tienen sus complejos con el PAA:



3. La técnica PSU se plantea como una de las posibles soluciones para retener adecuadamente estos iones metálicos. Con el objeto de conseguir los mayores flujos de permeado y coeficientes de rechazo de polímero, y para minimizar la polarización por concentración, se han determinado las condiciones experimentales más adecuadas para los experimentos de ultrafiltración con los tres polímeros propuestos en este estudio. Estas condiciones son: para el PAA, una concentración 0,1 % en peso, fuerza iónica 0,15 M en NaNO_3 , temperatura 50 °C, presión transmembranal 4 bares y una velocidad de alimentación de 2,95 m/s; y para el PAASS y Colloid 208, una concentración 0,4 % en peso, fuerza iónica 0,15-0,2 M en NaNO_3 , temperatura 50 °C, presión transmembranal 4 bares y una velocidad de alimentación de 4,17 m/s.

4. En las condiciones operativas establecidas anteriormente, no se da la polarización por concentración en ninguno de los dos módulos ensayados (de salidas axiales, y de salidas laterales y varilla interna). El único fenómeno limitante de los flujos de permeado que se produce es el ensuciamiento y, sobre todo, para los valores de pH más ácido, por cambios conformacionales en las moléculas de polímero e interacciones con la membrana.
5. Se ha comprobado la viabilidad técnica del proceso PSU propuesto a escala laboratorio, en modo discontinuo y semi-continuo. En el modo discontinuo, se han establecido los siguientes valores óptimos del pH para las dos etapas que constituyen el proceso:

Sistema	pH (retención)	R _{metal} (-)	pH (regeneración)	R _{metal} (-)
PAA-Cu (II)	5,0	0,99	3,0	0,06
PAA-Ni (II)	5,4	0,93	3,0	0,07
PAA-Cd (II)	5,3	0,94	2,9	0,02
PAA-Pb (II)	4,6	0,99	2,2	0,02
PAASS-Cu (II)	6,0	0,99	2,0	0,01
Colloid-Cu (II)	6,0	0,99	2,0	0,01

Así, se ha demostrado la viabilidad técnica del proceso PSU en modo semi-continuo a escala de laboratorio para la retención de iones cadmio (II) y plomo (II) presentes en una disolución acuosa, utilizando ácido poliacrílico como polímero quelante. Durante la etapa de retención (pH = 5, [PAA] = 0,1 % en peso, [NaNO₃] = 0,15 M, ΔP = 4 bar, T = 50 °C, v = 2 m/s y razón de carga = 25 mg metal/g PAA), se obtienen corrientes permeado que cumplen las concentraciones de vertido directo impuestas por la legislación (< 0,5 mg/l). La principal diferencia observada entre los experimentos con un único metal y los realizados con mezclas binarias, es el descenso en los coeficientes de rechazo del cadmio en presencia de plomo, debido a su menor afinidad por el PAA.

Por el contrario, no es posible una separación selectiva de ambos metales utilizando PAA, consiguiéndose tan sólo un enriquecimiento en uno de los metales

de las diferentes corrientes del proceso. Esta circunstancia se debe a que la diferencia en las constantes globales de formación de sus respectivos complejos con PAA no es lo suficientemente elevada.

6. Se ha propuesto y validado un modelo físico-matemático que permite simular las diferentes etapas de las que consta el proceso PSU en modo discontinuo y semi-continuo (con uno o dos metales), a escala laboratorio y planta piloto. Dicho modelo permite obtener las evoluciones de las concentraciones de metales en las diferentes corrientes y los valores de los parámetros de diseño, a partir de las constantes de disociación de polímeros y las constantes de formación de los complejos, previamente determinadas.
7. Se ha comprobado la viabilidad técnica y económica del proceso PSU a escala piloto, para la retención de iones cadmio (II) y utilizando como polímero poliacrilato sódico de grado industrial (Colloid 208). En estas condiciones, se consigue retener el 99 % de los iones cadmio (II) cuando se opera a pH 6, y es posible regenerar el 97 % del polímero si se reduce el pH hasta 2. El resto de las condiciones experimentales son las establecidas en los experimentos de laboratorio, para minimizar la polarización por concentración. El proceso propuesto puede ser económicamente competitivo respecto de otros procedimientos que, tradicionalmente, se han venido utilizando en la eliminación y/o recuperación de iones metálicos en corrientes líquidas. Así, el proceso estudiado implica un coste aproximado de 6,34 € por metro cúbico de corriente residual tratada.

7. Recomendaciones

7. RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos, y con vistas a posteriores estudios, se recomienda:

1. Determinar las constantes de formación de los complejos entre los polímeros y los metales estudiados en presencia de un segundo ion metálico. Estas medidas mejorarían los resultados proporcionados por el modelo propuesto.
2. Ampliar el estudio de los procesos PSU con otros polímeros solubles en agua, que sean más selectivos por un determinado ion metálico y permitan la separación selectiva de los iones metálicos presentes en una corriente efluente.
3. Realizar el cambio de escala del proceso PSU en modo semi-continuo a escala piloto, mediante la automatización previa de la planta piloto.
4. Profundizar en el estudio de la regeneración del polímero, ensayando nuevas alternativas, como por ejemplo, la electroquímica, y determinando el número máximo de ciclos operación-regeneración que admiten los polímeros sin degradación.
5. Ensayar otro tipo de membranas y configuraciones modulares.
6. Comprobar la eficacia del tratamiento propuesto, y en sus diferentes modos de operación, para la recuperación de iones metálicos presentes en efluentes líquidos industriales reales.

8. Anexos

8. ANEXOS

8.1. NOMENCLATURA

Símbolos

Símbolo	Nombre (unidades)
α_a	Grado de disociación del polímero
$\alpha_{a,b}$	Factor de separación de las especies A y B
α_m	Grado de disociación del polímero en presencia de metal
A	Área de la membrana (m ²)
AH, LH	Polielectrolito ácido
A ⁻ , L ⁻	Forma disociada del polielectrolito
b_r	Constante sucesiva de formación de complejos
C	Concentración (% en peso o M para polímero, mg/l para metal)
C_m	Concentración de polarización (% en peso)
δ	Espesor de la capa límite estacionaria (m)
ΔP	Presión transmembranal (bar)
$\Delta \Pi$	Diferencia de presión osmótica (bar)
Δt	Intervalo de tiempo entre adiciones sucesivas de agente valorante (s)
ΔV	Incremento de volumen de agente valorante (ml)
d_h	Diámetro hidráulico de la membrana (m)
D	Coefficiente de difusión (m ² /s)
ε	Porosidad de la membrana
η	Rendimiento global de la bomba
J	Flujo de permeado (l/h·m ²)
J_∞	Flujo de permeado límite o de estado estacionario (l/h·m ²)
k	Coefficiente de transferencia de materia (m/s)
K	Constante de Kozeny-Carman
K_a^H	Constante de disociación aparente del polímero (M)
K_c	Constante de ensuciamiento por formación de torta (h/l ²)

Símbolo	Nombre (unidades)
K_i	Constante de ensuciamiento por bloqueo intermedio de poros (l^{-1})
$K_n, K_r, K_{i,n}$	Constante de formación de complejos (M^{-n})
K_s	Constante de ensuciamiento por bloqueo de poros (l^{-1})
l, δ_m	Espesor de la membrana (m)
L	Longitud de la membrana (m)
L_p	Coefficiente de permeabilidad por unidad de espesor ($l/h \cdot m^2 \cdot bar$)
$\log \beta_{102}$	Logaritmo de la constante global de formación de complejos
μ	Viscosidad dinámica ($bar \cdot h, cP$)
M, M_e, M_i	Ion metálico
MA_r, ML_n, MiL_n	Complejo macromolecular entre el polímero y el metal
M_n	Peso molecular en número del polímero (g/mol)
M_w	Peso molecular medio del polímero (g/mol)
ν	Viscosidad cinemática (cSt)
n	Constante empírica de la Ecuación de Henderson-Hasselbach
N	Potencia de la bomba (W)
Π	Presión osmótica (bar)
P	Presión (bar)
pH	Potencial de hidrógeno
pK_a	Cologaritmo de la constante aparente de disociación del polímero a $\alpha_a=0,5$
P_m	Permeabilidad intrínseca de la membrana (l/m)
P_w	Coefficiente de permeabilidad ($l/h \cdot m \cdot bar$)
Q	Caudal volumétrico (l/h)
\bar{r}	Valor medio de coordinación de los complejos
R	Razón de concentraciones molares de polímero y metal
RC	Razón de carga (mg metal/g polímero)
Re	Número de Reynolds
R_i	Coefficiente de rechazo de la especie i
R_i'	Coefficiente de rechazo real de la especie i

Símbolo	Nombre (unidades)
RM_i	Porcentaje de retención de metal (%)
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
S_o	Área por unidad de volumen de la membrana (m^{-1})
t	Tiempo (h)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
v	Velocidad tangencial de la corriente alimento (m/s)
V	Volumen (l)

Acrónimos

Acrónimo	Nombre (unidades)
AAS	Espectrofotometría de absorción atómica
BPEI	Polietilenimina ramificada
COT	Carbono orgánico total
D	Diálisis
DO	Ósmosis
DQO	Demanda química de oxígeno ($mg\ O_2/l$)
ED	Electrodiálisis
GP	Permeación de gases
GS	Separación de gases
I	Fuerza iónica (M en $NaNO_3$)
IR	Infrarrojo
LPEI	Polietilenimina lineal
MF	Microfiltración
MWCO	Perfil de corte de tamaños moleculares (g/mol o Da)
NF	Nanofiltración
PAA	Ácido poliacrílico
PAASS	Poliacrilato sódico

Acrónimo	Nombre (unidades)
PDADMAC	Poli(cloruro de dialildimetilamonio)
PEI	Polietilenimina
PM	Peso molecular (g/mol o Da)
PSU	Ultrafiltración Facilitada con Polímeros solubles en agua
PV	Pervaporación
RMN	Resonancia magnética nuclear
RO	Ósmosis inversa
UF	Ultrafiltración
VCR	Factor volumétrico de concentración

Sub/Superíndices

Índice	Nombre
a	Relativo a la corriente alimento
A	Relativo al polímero
Cd	Relativo al cadmio
Colloid 208	Relativo al poliacrilato sódico de grado industrial
Cu	Relativo al cobre
f	Relativo a las condiciones finales
FM	Relativo al metal libre
L	Relativo al polímero
libre	Relativo al polímero o al ion metálico que no está formando complejo
m	Relativo a las inmediaciones de la membrana
M, Me, Mi	Relativo al metal
ML	Relativo al complejo
Ni	Relativo al níquel
p	Relativo a la corriente permeado
PAA	Relativo al ácido poliacrílico
PAASS	Relativo al poliacrilato sódico de grado analítico

Índice	Nombre
Pb	Relativo al plomo
r	Relativo al reactor o corriente rechazo
t	Relativo al tiempo
T	Relativo a condiciones analíticas
v	Relativo a una disolución
w	Relativo al disolvente (agua, en este caso)
0	Relativo a las condiciones iniciales